CHEMIE
IN EINZELDARSTELLUNGEN.

Herausgegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

X. Band:

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN UND CHEMISCHER KONSTITUTION.

Von

PROF. DR. HUGO KAUFFMANN
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1920.

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN UND CHEMISCHER KONSTITUTION.

VON

PROF. DR. HUGO KAUFFMANN
an der Technischen Hochschule Stuttgart.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1920.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

In dem Maße als neue chemische Verbindungen bekannt und hergestellt werden, gewinnen die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Stoffe an praktischer und theoretischer Bedeutung. Solange es sich nur um einzelne Stoffe handelt, dienen Angaben über die physikalischen Eigenschaften lediglich dem bescheidenen Zweck der Charakterisierung; sowie aber eine Vielheit von Stoffen vorliegt, so sind sie von einer höheren Warte aus zu überschauen. Die so gewonnenen Regeln verleihen einerseits unseren Erfahrungen ein festeres Rückgrat, andererseits sind sie uns ein Leitfaden bei weiteren Forschungen. Die organische Chemie kennt zahlreiche solcher Regeln, und das Eigentümliche und Wichtige ist, daß diese Regeln, auch wenn sie sich auf die verschiedenartigsten Eigenschaften beziehen, selbst wieder untereinander verknüpft sind. Dieser Umstand weist auf gemeinsame Wurzeln hin und läßt sie als Ausfluß allgemeiner Gesetze erscheinen. Sie sind der ewige Jungbrunnen, aus dem die chemische und physikalische Vorstellungswelt immer wieder neue Gedanken, neue Bilder und neue Theorien zu schöpfen vermag.

Das vorliegende Buch hat, obwohl es alles Material dazu enthält und vor dem Leser ausbreitet, nicht den Zweck, solche Theorien zu entwickeln und darzulegen. Seine Hauptaufgabe ist, die nackten Tatsachen zu schildern und die gemeinsamen Gesichtspunkte hervorzukehren. Ohne theoretischen Erwägungen und Einflüsterungen, die ja nur zu leicht zu voreingenommener Auffassung verleiten, Gehör zu schenken, habe ich das manchmal überreiche Material kritisch gesichtet und daraus das Zweifelhafte und Veraltete auszuscheiden versucht. Da, wo das Material zu reichlich floß, wurden aus der Fülle typische einfache Beispiele ausgewählt. Bei dieser Sichtung und beim Zusammenordnen stieß ich auf neue Regeln, die sich als bedeutungsvoller und universaler als viele ältere erwiesen und daher mit aufgenommen worden sind. So wurde ich auf den durchgreifenden Einfluß der Häufung aufmerksam, die wie die Assoziation oder die Kon-

jugation zum vorherrschenden Faktor werden kann und viele Zusammenhänge in völlig verändertem Licht erscheinen läßt.

Der Wissensstoff ist überall auf den neuzeitlichen Standpunkt eingestellt, und wo es nötig war, wurden die älteren Zahlenangaben nach- und umgerechnet. Und so hoffe ich, daß das Werk ein gutes Spiegelbild unserer heutigen Erfahrungen ist und sowohl in praktischer wie in theoretischer Hinsicht Nutzen stiftet.

Stuttgart, August 1920.

Hugo Kauffmann.

Inhalt.

Die spezifische Wärme.

Die Kohäsion.

Die Oberflächenspannung.

Die Zähigkeit.

Die optischen Eigenschaften.

Das optische Drehungsvermögen.

Die Lichtabsorption.

Die magnetischen Eigenschaften.

Die Magnetisierbarkeit.

Magnetische Doppelbrechung.

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene.

Einleitung.

§ 1. **Additive Eigenschaften.** Die einfachste Vorstellung, die man sich über die Abhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft von der chemischen Natur der Stoffe machen kann, bietet sich in der naheliegenden Annahme dar, daß die Eigenschaft durch die qualitative und quantitative Zusammensetzung vollkommen bestimmt sei. Nach dieser Vorstellung wirkt jedes chemische Element, das an der Zusammensetzung teilnimmt, an der Ausbildung der Eigenschaft in einem ihm eigenen, feststehenden Zahlenverhältnis mit, und sein Einfluß richtet sich eindeutig und in leicht berechenbarer Weise nach dem Gehalte an ihm. Der Gehalt läßt sich angeben entweder in Gewichtsprozenten oder durch die Anzahl der betreffenden Atome im Molekül. Von diesen beiden Möglichkeiten verdient die zweite, da beim Vergleich der Substanzen zumeist nur sie Uebersicht und Einsicht verschafft, ganz entschieden den Vorzug, und man kann sich vorstellen, daß jedes einzelne Atom zum Zahlenwert der Eigenschaft, als deren Träger das Molekül zu denken ist, einen ein für allemal festgelegten Beitrag beisteuert. Kennt man die Höhe dieses Beitrags, so vermag man die Eigenschaft durch einfache Addition der Beiträge sämtlicher im Molekül enthaltener Atome zum voraus zu berechnen. Man bezeichnet daher Eigenschaften, für welche dieses Bild zutrifft, als additiv. Die Dampfdichte ist eine additive Eigenschaft.

Die rechenmäßige Einkleidung des entwickelten Bildes gestaltet sich sehr einfach, sowie man den Zahlenwert der Eigenschaft auf eine Gewichtsmenge des Stoffes bezieht, welche gleich dem in Grammen ausgedrückten Molekulargewicht desselben, also gleich 1 Mol, ist. Bezeichnet man bei einer organischen Verbindung von der allgemeinen Formel $C_nH_mO_p$ den so für die Eigenschaft ermittelten Wert mit dem Buchstaben E und nennt die Beiträge der einzelnen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatome c, h und o, so folgt:

$$E = nc + mh + po.$$

Die Größen c, h und o sind die Atomkonstanten der durch E gemessenen Eigenschaft. Die Gleichung enthält außer ihnen nur noch die Größen n, m und p, und bringt somit klar zum Ausdruck, daß *additive*

Eigenschaften lediglich von der Natur und der Zahl der das Molekül aufbauenden Atome abhängen.

§ 2. **Konstitutive Eigenschaften.** Dieses rein additive Rechenverfahren mag, solange man sich mit einer nur ganz rohen Annäherung an die Beobachtung zufrieden gibt, öfters genügen. Sobald man aber eine etwas genauere Uebereinstimmuug zwischen berechneten und beobachteten Werten erstrebt, wird es in den allermeisten Fällen unzulänglich und hinfällig. Häufig, etwa bei der Lichtabsorption und der Fluoreszenz, kann man es überhaupt nicht gebrauchen, und damit offenbart sich, daß die Eigenschaften der Stoffe sich außer nach der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung noch nach ganz anderen Faktoren richten.

Das additive Rechenverfahren läßt erwarten, daß bei isomeren Stoffen die Eigenschaften völlig gleiche Zahlenwerte besitzen. Dies trifft aber höchstens in Ausnahmefällen zu, und viel öfters begegnet man dem geraden Gegenteil, nämlich auffallend großen Unterschieden in den Eigenschaften. Die Anordnung der Atome im Molekül, also die Konstitution, birgt sonach die mitbestimmenden Faktoren, und man bezeichnet daher eine Eigenschaft, welche von der Konstitution abhängt, als k o n s t i t u t i v.

Im gegenwärtigen Stadium der chemischen Forschung ist die rechnerische Erfassung des Konstitutionsbegriffs noch durchaus mangelhaft, und aus diesem Grunde entbehren auch fast alle Aussagen über die Abhängigkeit einer Eigenschaft von der Konstitution des straffen, mathematischen Zügels. Weil somit der innere Zusammenhang noch verschleiert ist, muß man Auswege ersinnen, um einstweilen wenigstens in allgemeinen Umrissen den Einfluß der Konstitution zahlenmäßig festzulegen. Hierzu verhilft folgende Ueberlegung. Das, was die Konstitution in erster Linie charakterisiert und worin sie sich bei den Isomeren unterscheidet, ist die Verkettung der einzelnen Atome des Moleküls, und daraus entspringt die Anschauung, daß jedes Atom je nach der Art und Weise seiner Bindung sich verschieden verhält und bald mehr, bald weniger zum Zahlenwert E einer Eigenschaft beisteuert. Man kann nun voraussetzen, daß in jeder bestimmten Bindung ein Atom jedesmal einen bestimmten, festgelegten Beitrag zu E liefert und hat dann wieder ein ähnliches Rechenverfahren wie bei rein additiven Eigenschaften und nur nötig, die Beiträge der Reihe nach zusammenzuzählen.

§ 3. **Einfluß der Atomverkettung.** Im Rahmen der organischen Chemie sind die Kohlenwasserstoffe die ersten Substanzen, auf welche diese Ueberlegung anzuwenden ist. Sie enthalten zweierlei Arten von Bindungen, nämlich Bindungen von Wasserstoff- an Kohlenstoffatome und Bindungen von Kohlenstoff- an Kohlenstoffatome. Die Bindungen der ersteren Art, deren Einzelbeiträge zu E durch das Symbol E_{CH} ausgedrückt seien, finden sich in einem Kohlenwasserstoff von der allgemeinen Formel

C_nH_m insgesamt m-mal vor und steuern somit zu E zusammen den Wert mE_{CH} bei. Die Bindungen der letzteren Art, deren Beitrag für jede einzelne Bindung E_{CC} genannt werde, sind, da an den C-Atomen zu Verkettungen unter sich noch $4n-m$ Valenzen verbleiben, $\frac{4n-m}{2}$ mal vorhanden und spenden zu E zusammen den Wert $\frac{4n-m}{2}E_{CC}$. Es ergibt sich also:

$$E = mE_{CH} + \frac{4n-m}{2}E_{CC}$$

und durch Umformung:

$$E = 2nE_{CC} + m\left(E_{CH} - \frac{1}{2}E_{CC}\right).$$

Um die Ausdrucksweise zu vereinfachen, kann man setzen:

$$2E_{CC} = c \qquad \text{und} \qquad E_{CH} - \frac{1}{2}E_{CC} = h$$

und erhält dann die Gleichung:

$$E = nc + mh,$$

welche formal mit jener für additive Eigenschaften übereinstimmt. Daraus folgt, daß bei Kohlenwasserstoffen auch die Zählung der Bindungen nicht mehr leistet als die Zählung der Atome.

Aussichtsreicher wird dieses verbesserte Rechenverfahren, wenn noch andersartige Atome zugegen sind, beispielsweise Sauerstoffatome. Die Aether von der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_mO_p$ beherbergen $2p$ Bindungen von O- an C-Atome, ferner m Bindungen von H- an C-Atome und $\frac{4n-m-2p}{2}$ Bindungen zwischen C-Atomen. Nennt man den Beitrag der zuerst aufgezählten Bindungsart E_{CO}, so findet man:

$$E = 2pE_{CO} + mE_{CH} + \frac{4n-m-2p}{2}E_{CC} \text{ oder umgeformt:}$$

$$= 2nE_{CC} + m\left(E_{CH} - \frac{1}{2}E_{CC}\right) + p\left(2E_{CO} - E_{CC}\right).$$

Führt man ähnlich wie oben zur Abkürzung ein:

$$2E_{CO} - E_{CC} = o'',$$

so nimmt die Gleichung die Gestalt an:

$$E = nc + mh + po''.$$

Scheinbar ist auch hier nicht mehr erreicht als nach dem rein additiven Verfahren. Der Vergleich mit den Alkoholen belehrt aber sofort eines Bessern. Bedeutet jetzt die chemische Formel $C_nH_mO_p$ einen p-wertigen Alkohol, so sind p Bindungen von O- an C-Atome, $m-p$ Bindungen von H- an C-Atome und $\frac{4n-m}{2}$ Bindungen zwischen C-Atomen, überdies jedoch noch p Bindungen von H- an O-Atome in Rechnung zu nehmen. Diese letztere, Hydroxylgruppen zuwege bringende Bindungsart möge den Beitrag E_{OH} liefern, so daß nun gilt:

$$E = p E_{CO} + (m-p) E_{CH} + \frac{4n-m}{2} E_{CC} + p E_{OH}$$
$$= 2n E_{CC} + m (E_{CH} - \frac{1}{2} E_{CC}) + p (E_{CO} + E_{OH} - E_{CH}).$$

Zwecks Vereinfachung kann man wieder wie oben eine analoge Größe o':

$$E_{CO} + E_{OH} - E_{CH} = o'$$

einführen und gewinnt dadurch die Gleichung:

$$E = nc + mh + po',$$

welche wie die zuvor für die Aether abgeleitete ausschaut. Dennoch besteht zwischen ihnen ein prinzipieller Unterschied, denn die beiden den Einfluß des Sauerstoffs messenden Größen o' und o'' besitzen verschiedene Werte. *Spielen also beim additiven Rechenverfahren konstitutive Einflüsse herein, so hat die Atomkonstante des Aethersauerstoffs einen anderen Wert als die des Hydroxylsauerstoffs.*

Diese Betrachtungsweise kann auf beliebige andere ein- und mehrwertige Atome ausgedehnt werden. So zeigt sich z. B. für den Stickstoff, daß seine Atomkonstante andere Werte annimmt, je nachdem er Bestandteil eines primären, eines sekundären oder eines tertiären Amins ist, daß sie auch sonst sich von Fall zu Fall ändert und anders ist in einem Oxim als in einer Nitrosoverbindung und wieder anders in einer Nitrogruppe. Im Stickstoffgas selbst hat sie gleichfalls einen ganz verschiedenen Wert, weil hier das Atom in wieder anderer Bindung sich befindet. Aehnliche Schlußfolgerungen ergibt die Betrachtungsweise für jedes andere Element, und man hat daher beim Suchen nach Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution stets davon auszugehen, daß *die Atomkonstante eines in eine organische Verbindung eingeführten Elementes je nach dessen Verkettung wechselt und verschieden ist von dem für das freie Element gültigen Werte.*

§ 4. **Einfluß der Doppelbindungen.** Obwohl die benutzte Betrachtungsweise einen Fortschritt anbahnt, sind die mit ihr erreichten Ergebnisse noch ungenügend. Die oben für die Kohlenwasserstoffe abgeleitete Gleichung enthält noch keinerlei Größe, die einen konstitutiven Einschlag verrät und irgend eine Abweichung gegenüber rein additiven Eigenschaften zutage treten läßt. Was ein einigermaßen brauchbares Rechenverfahren zu leisten hat, ist vor allem eine hervorstechende Berücksichtigung der Doppelbindungen, und in dieser Hinsicht versagt die fragliche Gleichung vollständig, da nach ihr eine zwischen Kohlenstoffatomen bestehende Doppelbindung keine andere Wirkung ausüben könnte als zwei einfache Bindungen. Die Doppelbindungen haben schon rein chemisch eine sie von einfachen Bindungen weit abrückende spezifische Eigenart, aber auch rein physikalisch tragen sie ein besonderes Gepräge zur Schau. Die Erfahrung lehrt, daß eine doppelte Bindung zu dem

Zahlenwert einer Eigenschaft einen anderen Beitrag als zwei einfache beisteuert; in der Regel ist derselbe erheblich größer und unter Umständen auch stark schwankend, namentlich beim Zusammenreihen mehrerer Doppelbindungen.

Auch die oben für die Aether abgeleitete Gleichung ist unbefriedigend, da die Aldehyde und Ketone von der gleichen allgemeinen Formel $C_nH_mO_p$ dieselbe Gleichung ergeben, obwohl diese ihren Sauerstoff doppelt gebunden enthalten. Diese Doppelbindung verleiht den Aldehyden und Ketonen ganz hervorragende Reaktionsfähigkeit, welche ihr Gegenstück wieder in dem besonderen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften hat. Ebenfalls die Doppelbindung zwischen einem C- und einem O-Atom beteiligt sich also mit einer anderen Beisteuer als zwei einfache.

Wir dürfen infolgedessen mit vollem Recht die rein chemische Erfahrung, daß eine doppelte Bindung eine ganz andere Bindungsart als die einfache ist, auf das physikalische Gebiet übertragen und können von diesem Standpunkte aus nun ganz allgemein aussprechen: *Die Atomkonstanten eines Elementes sind je nach seiner Bindungsart verschieden.*

Dadurch, daß für die doppelten und, wie sofort beigefügt sei, auch für die dreifachen Bindungen noch besondere, zum voraus festgelegte Zuschläge gemacht werden, läßt sich häufig eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung erreichen. Eine genaue Uebereinstimmung ist aber, selbst bei gesteigerter Verfeinerung der physikalischen Untersuchungsmethoden, nicht zu erwarten und dürfte sogar eher noch in weitere Ferne rücken. Was in erster Linie fehlt, sind zuverlässige durchgreifende Regeln über den Einfluß näherer Einzelheiten der Konstitution. Offenbar ist die Voraussetzung, daß der Beitrag, den eine bestimmte Bindung liefert, konstant sei, schon bei einfachen Bindungen nicht mehr in aller Strenge richtig. Bei manchen Eigenschaften wird sie nahezu erfüllt und das Berechnungsverfahren befriedigend sein; man hat dann eine Eigenschaft, die konstitutiv *wenig empfindlich* ist. Bei anderen Eigenschaften hingegen ist sie hinfällig, und die Beobachtungen trotzen allen Rechenverfahren; man hat dann eine Eigenschaft, die *hoch empfindlich* ist.

§ 5. **Einfluß der Assoziation.** Als wichtiger Faktor, der das Hervortreten von Regelmäßigkeiten häufig stört, der aber natürlich selbst wieder in letzter Linie konstitutiven Ursprungs ist, macht sich die Assoziation bemerkbar. Sogar Eigenschaften, an deren additivem Charakter nicht zu zweifeln ist, haben unter diesem Faktor zu leiden. So ist z. B. die Dampfdichte öfters nicht mehr normal, wie etwa der Fall der Essigsäure beweist, deren Dampf bis zu zweimal dichter ist, als sich aus der Konstitutionsformel berechnet.

Die Assoziation ist ein Zusammenballen gleicher Moleküle zu größeren

Molekülkomplexen, das sich nach Art der Bildung von Molekülverbindungen vollzieht. Sie gibt sich, wie das eben genannte Beispiel der Essigsäure zeigt, durch zu große Werte des Molekulargewichts zu erkennen und vermag sich über zwei, drei und mehr Moleküle zu erstrecken; man darf sich aber keineswegs vorstellen, daß sie einen einfachen Fall von Polymerie darstelle, daß also alle Moleküle der Substanz von ihr betroffen seien. Vielmehr ist anzunehmen, daß zugleich einfache und zusammengeballte Moleküle nebeneinander vorhanden sind und miteinander in chemischem Gleichgewicht stehen, und gerade dieser Unterschied ist es, welcher das Erkennen von Gesetzmäßigkeiten bei den physikalischen Eigenschaften erschwert und oft unterbindet. Infolge dieses Umstandes hat man es nämlich in Wirklichkeit mit einem Gemisch mehrerer Stoffe, also nicht mehr mit einer einheitlichen Substanz, zu tun. Dazu kommt noch, daß der Assoziationsgrad, d. h. das Verhältnis zwischen gefundenem und theoretischem Molekulargewicht, veränderlich ist. Er ändert sich bei ein und derselben Substanz mit den äußeren Bedingungen; er ändert sich aber namentlich auch, wenn man bei Vergleichen von einer zur anderen Substanz übergeht.

Nicht selten findet man beim Studium der physikalischen Eigenschaften, daß viele und große Klassen von Stoffen sich gewissen Gesetzmäßigkeiten fügen, daß jedoch andere Klassen scheinbar ohne ersichtlichen Grund ganz herausfallen und aller Regeln spotten. Sicher ist in nicht wenigen von diesen Fällen die Assoziation der schuldige Teil, und darum mag als erster Anhaltspunkt, wenn ein solcher Verdacht auftaucht, die Tatsache dienen, daß es vor allem das Hydroxyl ist, welches den Stoffen eine Assoziation aufzwingt[1]). Die Säuren und Alkohole sind zumeist stark assoziiert, während die Ester und Aether und auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe sich so gut wie normal verhalten.

§ 6. **Vergleichbarkeit der Stoffe.** Der einzige Weg, der die Art und Weise der Abhängigkeit irgend einer Eigenschaft von der chemischen Konstitution zu erkennen ermöglicht, ist der des Vergleichens. Er besteht darin, daß man die betreffende Eigenschaft bei einer Reihe von Stoffen verfolgt, d. h. daß man feststellt, wo sie überhaupt auftritt, und wie sie mit bestimmten Abänderungen der Konstitution an- oder absteigt. Es gibt Eigenschaften, die bei allen Stoffen auftreten müssen, und bei welchen daher sofort quantitative Forschungen einzusetzen haben; ein Beispiel dieser Art ist die Raumerfüllung. Andere Eigenschaften hingegen, wie etwa die optische Aktivität, erfordern zunächst eine rein qualitative Durch-

[1]) Literatur über den Assoziationsgrad: Guye, A. ch. [6] **21**, 206 (1890); **26**, 97 (1892). Bl. [3] **13**, 34 (1895). — Ramsay u. Shields, Ph. Ch. **12**, 467 (1893). — J. Traube, B. **30**, 265 (1897). — Walden, Ph. Ch. **65**, 189, 266 (1909). — Tyrer, Ph. Ch. **80**, 50 (1912). — Batschinsky, Ph. Ch. **75**, 665 (1911); **82**, 86 (1913).

prüfung, und erst, nachdem man Klarheit darüber gewonnen hat, bei welchen Sonderheiten der Konstitution sie sich überhaupt zeigen, können quantitative Untersuchungen die richtige Würdigung erfahren.

Selbstverständlich ist für jede physikalische Untersuchung größte Reinheit der Stoffe unerläßliche Voraussetzung. Um sicher zu gehen, empfiehlt es sich, die Präparate frisch zu reinigen oder gar herzustellen und sie sofort zu verwenden. Insbesondere ungesättigte Verbindungen und Aldehyde ändern sich infolge Polymerisation oder Oxydation ziemlich rasch, und viele Beobachtungen der älteren Literatur sind, weil sie auf diese Tatsachen keine Rücksicht nahmen, unrichtig.

Vorbedingung für alle Vergleiche ist die Uebereinstimmung des Zustandes der einander gegenüberzustellenden Stoffe. Die strenge Erfüllung dieser Forderung ist eine ideale Abstraktion und experimentell nicht durchführbar. Man begnügt sich mit einer annähernden Erfüllung und nimmt an, eine solche werde erreicht, wenn sich die Stoffe im gleichen Aggregatzustand oder im gleichen Lösungsmittel befinden. Wie groß aber der Grad der Annäherung ist, läßt sich nicht zuverlässig abschätzen, eine Schwierigkeit, die sofort in Erscheinung tritt, wenn man sich über die zu wählende Temperatur schlüssig zu machen hat. Aus Mangel näherer Einsicht erteilt man, falls nichts anderes ausdrücklich gesagt ist, den zu vergleichenden Stoffen gleiche Temperatur; damit ist jedoch keineswegs eine höhere Uebereinstimmung der Zustände gewährleistet, und man kann, wie dies Kopp[1]) tat, für flüssige Stoffe Gründe ins Feld führen, die den Vergleich beim Siedepunkt, also bei von Substanz zu Substanz wechselnden Temperaturen befürworten. Stützt man sich auf die Theorie von van der Waals, so sind bei solchen Temperaturen die flüssigen Stoffe in übereinstimmenden Zuständen, welche den gleichen Bruchteil von der kritischen Temperatur betragen. Nach Guldberg[2]) ist der Bruchteil, welchen die unter Atmosphärendruck herrschende Siedetemperatur von der kritischen ausmacht, zwar annähernd konstant und gleich $\frac{2}{3}$; die Schwankungen um diesen Durchschnittswert sind aber doch zu groß, als daß man die Zustände beim Siedepunkt als ganz übereinstimmend ansehen darf. Bei Eigenschaften, die sich nur langsam mit der Temperatur ändern, wie etwa das Molekularvolumen, fallen diese Abweichungen weniger ins Gewicht, und dann können in der Tat die Siedepunkte zu geeigneten Vergleichstemperaturen werden.

Eine andere Art von Unsicherheit, die vom Kristallzustand herrührt, kommt bei festen Körpern hinzu. Die Kristallstruktur ist zumeist von

[1]) A. **250**, 1 (1889).

[2]) Ph. Ch. **5**, 374 (1890). Vgl. auch: Guye, Bl. [3] **4**, 262 (1890). — R. Lorenz, Z. a. Ch. **94**, 240 (1916); 103, 243 (1918). — Herz, Z. a. Ch. **96**, 289 (1916).

Stoff zu Stoff verschieden, und wie weit dieser Unterschied die Uebereinstimmung der Zustände behindert, entzieht sich einer genauen Beurteilung. Dieser Umstand springt besonders dann ins Auge, wenn der eine oder andere Stoff polymorph ist. Die einzelnen polymorphen Formen unterscheiden sich nicht nur durch die Kristallstruktur, sondern häufig ziemlich beträchtlich auch durch ihre Eigenschaften, und darum ist es nicht gleichgültig, welche der Formen man bei Vergleichen heranzieht. Man wird in solchen Fällen den Vergleich selbstverständlich auf alle Formen ausdehnen, dafür jedoch auf die Eindeutigkeit des Resultates verzichten müssen. Die Gefahr von Täuschungen wird übrigens bei festen Körpern auch dadurch heraufbeschworen, daß sie in Wirklichkeit vielleicht polymorph, aber bis jetzt nur in einer einzigen Form erhalten worden sind, und zwar gerade in derjenigen, die für den Vergleich weniger gut oder gar nicht taugt. Da man in diesen Fällen von der Polymorphie keine Ahnung hat, so können alle Schlüsse hinfällig werden; derartige Irrtümer dürften gar nicht allzu selten sein.

Auch bei Lösungen machen sich Störungen der Vergleichbarkeit bemerkbar. Zunächst muß man sich entscheiden, ob die Lösungen gleiche oder ob sie äquimolekulare Gewichtsmengen enthalten sollen. Ausgehend von der Vorstellung, daß Moleküle miteinander zu vergleichen sind, wählt man in der Regel die letztere Bedingung. Aber auch dann, wenn man nun tatsächlich äquimolekulare Mengen zur Auflösung bringt, ist die Forderung vollkommen übereinstimmender Zustände nicht gesichert, denn die gelösten Stoffe können mit dem Lösungsmittel lockere Verbindungen eingehen, deren Natur von Fall zu Fall verschieden ist. Auch Dissoziationen und Assoziationen können Störungen bewirken.

Alle diese Umstände bringen neue Momente hinzu, welche die Ableitung gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Konstitution und Eigenschaften erschweren. Man nimmt sie mit in den Kauf und *bezieht also in der Regel die zu vergleichenden Angaben auf gleiche Temperatur und entweder auf gleichen Aggregatzustand oder auf äquimolekulare Lösungen im gleichen Lösungsmittel.*

Die Raumerfüllung.

§ 7. **Das Molekularvolumen.** Die Eigenschaft der Stoffe, Raum zu erfüllen, wird durch das spezifische Gewicht oder die Dichte der Messung erschlossen und durch den reziproken Wert dieser Größe, d. h. durch das spezifische Volumen veranschaulicht. Das spezifische Volumen gibt den von 1 Gramm eingenommenen Raum an und stellt sonach gleiche Gewichtsmengen, nicht aber gleich viele Moleküle der Stoffe einander gegenüber. Um das letztere zu erreichen, berechnet man aus der Dichte den von 1 Gramm-Molekül erfüllten Raum, den man nun als Molekularvolumen bezeichnet. Drückt man die Dichte[1]) durch den Buchstaben d, das Molekulargewicht durch M und das Molekularvolumen durch V_M aus, so folgt aus dieser Definition:

$$V_M = \frac{M}{d}.$$

Das Molekularvolumen ist gemäß dieser Definition in Kubikzentimetern zu messen. Es ändert sich mit der Temperatur und wächst mit dieser bei allen organischen Verbindungen. Bei flüssigen und festen Körpern hängt es wie die Dichte vom Drucke nur sehr wenig ab. Bei Gasen, die den Gasgesetzen gehorchen, ist es durch die Formel:

$$V_M = R\,\frac{T}{p},$$

in welcher R, T und p Gaskonstante, absolute Temperatur und Druck bedeuten, festgelegt und daher der absoluten Temperatur direkt und dem Druck umgekehrt proportional. Da R eine universelle Konstante ist, hat V_M für alle unter gleichen Versuchsbedingungen stehenden Gase denselben Wert; das Molekularvolumen der Gase richtet sich also nicht nach der chemischen Zusammensetzung und scheidet infolgedessen aus der Besprechung aus.

Man darf sich nicht der Meinung hingeben, das Molekularvolumen messe den allein von den Molekülen eingenommenen Raum des Stoffes. Die Moleküle liegen keineswegs in dichtester lückenloser Packung hart

---

[1]) Bezogen auf Wasser von 4°.

aneinander, und die leeren Zwischenräume sind in dem Molekularvolumen mit enthalten. Welcher Bruchteil des Molekularvolumens auf die Moleküle selbst und welcher auf die Zwischenräume entfällt, läßt sich nicht ermitteln, so daß man also über die tatsächliche stoffliche Raumerfüllung im unklaren bleibt. Zwar wurde schon aus der Clausius-Mosottischen Theorie der Dielektrika ein mathematischer Ausdruck abgeleitet, der den auf die Moleküle entfallenden Bruchteil angeben sollte, und welcher mit Einführung der Dielektrizitätskonstanten ε lautet:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \, \frac{M}{d}.$$

Da aber die hierbei gemachte Voraussetzung, daß die Moleküle von kugelförmiger Gestalt seien, unzweifelhaft unzutreffend ist, so vermag dieser Ausdruck den gewünschten Dienst nicht zu leisten.

Aus den Molekularvolumina lassen sich für die chemischen Elemente Atomkonstanten berechnen, die man als Atomvolumen bezeichnet und zur theoretischen Vorausberechnung des Molekularvolumens anderer Stoffe benützen kann. Selbstverständlich ist aber das Atomvolumen ebensowenig ein Maßstab der tatsächlichen Raumerfüllung eines Atoms, als das Molekularvolumen ein solcher der tatsächlichen Raumerfüllung eines Moleküls ist.

Die Untersuchungen über das Molekularvolumen haben zum Teil die Werte bei gleicher Temperatur, zum Teil die Werte beim Siedepunkt oder Schmelzpunkt der Stoffe als Unterlage. Je nach den theoretischen Gesichtspunkten, von welchen man ausgeht, erscheint die eine oder die andere dieser Bedingungen vorteilhafter. Vom experimentellen Standpunkte aus ist es entschieden am einfachsten, alle Werte auf die gleiche Temperatur zu beziehen, und dieser Weg, der überdies die größere Aussicht bietet und den besseren Ueberblick verschafft, ist im nachfolgenden zuerst beschritten und ausführlicher behandelt.

Das Molekularvolumen flüssiger Stoffe bei der gleichen Temperatur.

§ 8. **Die Vergleichstemperatur.** Das spezifische Gewicht der meisten organischen flüssigen Stoffe ist ermittelt und daher deren Molekularvolumen bekannt. Diese Tatsache kann den Anschein erwecken, als ob ein reichhaltiges Beobachtungsmaterial vorliege; in Wirklichkeit schrumpfen jedoch die zur Ableitung namentlich von feineren Regelmäßigkeiten geeigneten Angaben stark zusammen, einerseits weil meistens zuverlässige Ausweise über den Reinheitsgrad der Stoffe fehlen, andererseits weil nur allzu oft auf die Wahl der Beobachtungstemperatur kein Wert gelegt

wird und diese dem Zufall überlassen bleibt. Aber auch dann, wenn eine besondere Wahl getroffen wird, ist häufig die Brauchbarkeit des Resultates immer noch sehr beschränkt. Der eine Autor bezieht seine Versuchsreihen auf 25°, ein anderer auf 20°, ein dritter auf 15° und ein weiterer auf 0°, und dieser Mangel an Einheitlichkeit unterbindet natürlich eine ersprießliche Zusammenarbeit.

Die Mehrzahl der Beobachtungen, die sich auf eine bestimmte Temperatur festlegen, sind bei 0° und 20° ausgeführt worden, und wir werden uns daher bei der Besprechung des konstitutiven Charakters des Molekularvolumens, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nur an diese beiden Vergleichstemperaturen halten. Ein Eingehen auf andere Temperaturen ist überflüssig, da neue Beziehungen im allgemeinen nicht zutage treten. Die Wahl des Nullpunkts als Vergleichstemperatur hat den Vorteil der einfacheren experimentellen Arbeit, zugleich aber den Nachteil, daß sie das Untersuchungsgebiet erheblich einengt, denn viele Stoffe, die unter gewöhnlichen Verhältnissen flüssig sind, erstarren bei dieser Temperatur und scheiden, falls sie sich nicht unterkühlen lassen, aus dem Vergleiche aus. Liegt der Erstarrungspunkt nicht zu hoch, so kann man diesem Uebelstand manchmal einigermaßen dadurch begegnen, daß man aus den für höhere Temperaturen gefundenen Werten den für den Nullpunkt gültigen unter der Voraussetzung, daß die Substanz noch den flüssigen Zustand bewahre, durch Extrapolation berechnet.

Die Messungen für den bei 20° geltenden Wert des Molekularvolumens beziehen sich nicht immer streng auf diesen Temperaturgrad, sondern auf einen solchen, der ein wenig höher oder niedriger ist. Die erforderlichen Umrechnungen lassen sich, wenn Beobachtungen für mehrere nahe gelegenen Temperaturen vorliegen, auf dem Wege der Interpolation leicht und genau durchführen. Anders ist die Sachlage in dem durchaus nicht seltenen Falle, daß überhaupt nur eine einzige Beobachtung gemacht wird; man verwendet dann zur Umrechnung den thermischen Ausdehnungskoeffizienten einer bereits untersuchten, chemisch nahestehenden Substanz. Der Fehler, den dieses Rechenverfahren mit sich bringt, ist klein und bleibt, solange es sich nur um enge Temperaturintervalle handelt, unter der Grenze der übrigen Fehler. Wie wenig derselbe ins Gewicht fällt, geht aus folgender verschiedenartige Substanzen kennzeichnenden Tabelle auf Seite 12 hervor.

Die Tabelle zeigt, daß die Beträge, um welche das Molekularvolumen pro 1° prozentual zunimmt, überall von beinahe gleicher Größe sind und nur wenig um den Durchschnittswert 0,11 hin und her schwanken. Die chemische Natur der Stoffe tritt dabei fast ganz in den Hintergrund, und daher ist in den Fällen, wo lediglich sehr kleine Korrektionen anzubringen sind, es nicht einmal nötig, auf chemisch ähnliche Substanzen zurück-

Substanz	Dichte bei 20°	Molekular-volumen	Dessen Zunahme pro 1°	
			in ccm	in %
Methylalkohol[1] . . .	0,79 134	40,49	0,05	0,12
Aethylalkohol[1] . . .	0,78 938	58,35	0,06	0,10
Chloroform[2]	1,48 874	80,20	0,10	0,12
Benzol[3]	0,87 865	88,86	0,11	0,12
Essigsäureäthylester[3] .	0,90 030	97,84	0,13	0,13
Chlorbenzol[3]	1,10 640	101,71	0,10	0,10
Malonsäureäthylester[4] .	1,05 578	151,67	0,14	0,09
Dioctyläther[5]	0,80 604	300,66	0,26	0,09

zugreifen; es genügt, für die Umrechnung einfach diesen Durchschnittswert zu verwenden[6].

Die Genauigkeit der Werte für das Molekularvolumen ist sehr wechselnd, und die Ursache davon ist weit mehr in dem ungleichen Reinheitsgrad der Substanzen als in Beobachtungsfehlern zu suchen. So sind Fehler der Temperaturablesung, insofern sie unter 0,1° bleiben, zumeist bedeutungslos, denn sie machen sich, wie die obige Tabelle lehrt, erst in der zweiten Dezimale bemerkbar. Diese Dezimale ist aber ohnehin nicht mehr zuverlässig, sogar in jenen Fällen nicht, wo die Substanz in beliebigen Mengen zugänglich und leicht zu reinigen ist. Ein derartiges Beispiel ist der Aethyläther, für dessen Molekularvolumen bei 0° sich aus den verschiedenen Dichteangaben nachstehende Werte berechnen:

Pierre, A. ch. [3] **15**, 325 (1845) 100,72
Kopp, P. **72**, 231 (1847) 100,61
Mendelejeff, A. **119**, 9 (1861) 100,62
Timmermans, C. **1910**, II, 442 100,64
Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914) 100,63

Von diesen Werten ist wahrscheinlich der erste zu hoch, und daher beiseite zu lassen. Die übrigen stimmen miteinander gut überein, und selbst die älteren weichen vom neuesten Wert kaum ab. Sie geben deutlich zu erkennen, daß die Unsicherheit mit der zweiten Dezimale beginnt. Der Aethyläther ist ein besonders günstiges Beispiel, und in fast allen anderen Fällen sind die Unterschiede zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren erheblich größer. Im Durchschnitt mögen die Werte

[1] Klason und Norlin, Arkiv för Kemie **2**, Heft 3 (1906). C. **1906**, II, 1481.
[2] Fletcher und Tyrer, Soc. **103**, 517 (1913). — J. Timmermans, C. **1910**, II, 442.
[3] Biron, ж. **42**, 135, 167 (1910). C. **1910**, I, 1913, 1914.
[4] Wiens, A. **253**, 298 (1889).
[5] Dobriner, A. **243**, 10 (1888).
[6] Eine Zusammenstellung von Ausdehnungsmoduln findet sich bei Walden, Ph. Ch. **65**, 158 (1909).

des Molekularvolumens bei Substanzen, die einer sorgfältigeren Reinigung unterzogen worden sind, etwa auf 0,1 % genau sein.

Viele Untersuchungen über das Molekularvolumen sind älteren Datums und bedienen sich noch der früheren Atomgewichte. Ich habe diese älteren Angaben auf die modernen Atomgewichte und zwar auf jene, welche die internationale Kommission für das Jahr 1916 angenommen hat, umgerechnet, und diese andere Basis bedingt es, daß die hier benützten Werte etwas höher sind als sie von den Autoren angegeben werden. Uebrigens ist eine große Anzahl der hier heranzuziehenden Substanzen erst in den letzten Jahren bekannt oder genauer untersucht worden, und dadurch hat das Gebiet nicht allein an Umfang, sondern auch an Einblicken gewonnen.

§ 9. **Das Molekularvolumen polymerer Stoffe.** Daß die Raumerfüllung eine konstitutive Eigenschaft ist, offenbart sich schon bei ganz flüchtiger Betrachtung. Den ersten Prüfstein bildet das Verhalten von Stoffen, die zueinander polymer sind. Besäße das Molekularvolumen additiven Charakter, so müßten seine Werte bei polymeren Stoffen sich zueinander verhalten wie die Molekulargewichte dieser Stoffe. Die Möglichkeit einer solchen Proportionalität hat die völlige Gleichheit der Dichte zur Voraussetzung, und diese Voraussetzung trifft, wie an einigen Beispielen gezeigt sei, bei polymeren Substanzen auch nicht im entferntesten zu.

C_nH_{2n} bei 0°.

Substanz	n	Strukturformel	Dichte	Molekularvolumen
Trimethyl-äthylen[1] . . .	5	$(CH_3)_2C:CHCH_3$	0,6850	102,3
Hexen 2[2])	6	$CH_3(CH_2)_2CH:CHCH_3$	0,7027	119,7
Dimethyl-isopropyl-äthylen[3])	7	$(CH_3)_2CHCH:C(CH_3)_2$	0,7139	137,5
Caprylen[2])	8	$CH_3(CH_2)_5CH:CH_2$	0,7388	151,8
Methyl-2-äthyl-5 hepten-5[4])	10	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2C(C_2H_5):CHCH_3$	0,7609	184,3
Dodecylen[5])	12	$CH_3(CH_2)_9CH:CH_2$	0,7729	217,7
Tetradecylen[5])	14	$CH_3(CH_2)_{11}CH:CH_2$	0,7852	250,0
Ceten[5])	16	$CH_3(CH_2)_{13}CH:CH_2$	0,7944	282,4

[1]) E. Thorpe und L. M. Jones, Soc. **63**, 277 (1893). B. **26**, R. 359 (1893).

[2]) Landolt und H. Jahn, Ph. Ch. **10**, 291 (1892). Wahrscheinlich ein Gemisch Isomerer.

[3]) Mereschkowski, ж. **45**, 1940 (1913). C. **1914**, I, 1814.

[4]) Grignard, Bl. [3] **31**, 751 (1904). C. **1904**, II, 303.

[5]) Krafft, B. **16**, 3020 (1883).

Die Dichten der aufgezählten Kohlenwasserstoffe weichen um große Beträge, die bis auf etwa 16% anwachsen, voneinander ab und verraten deutlich eine Neigung, mit dem Molekulargewicht anzusteigen. Aehnliche Erfahrungen macht man bei anderen Beispielen:

C_nH_n bei 0°.

Substanz	n	Strukturformel	Dichte	Molekularvolumen
Benzol[1]	6	C_6H_6	0,8999	86,8
Styrol[2]	8	$C_6H_5CH:CH_2$	0,9250	112,5
Phenylbutin[3]	10	$C_6H_5CH_2CH_2C:CH$	0,9375	138,8
Butylen-phenylacetylen[4] .	12	$C_6H_5C:CC(CH_3):CHCH_3$	0,9461	165,1

Ebenso wie bei Kohlenwasserstoffen tritt auch bei anderen polymeren Verbindungen die Inkonstanz und das Steigen der Dichte in Erscheinung. Zum Beweis seien einige sauerstoffhaltige Substanzen angeführt.

$C_{2n}H_{4n}O_n$ bei 0°.

Acetaldehyd[5]	1	CH_3CHO	0,8045	54,7
Essigsäureäthylester[6] . .	2	$CH_3CO_2C_2H_5$	0,9245	95,3
Aethoxy-essigsäureäthylester[7]	3	$C_2H_5O \cdot CH_2CO_2C_2H_5$	0,9996	132,2

Die Zunahme der Dichte beträgt hier beim Uebergang von der mono- zur trimolekularen Verbindung nicht weniger als 24%. Im nachstehenden Beispiel ist diese Zunahme nicht so hoch, erreicht aber immer noch nahezu 16%.

$C_{3n}H_{6n}O_n$ bei 0°.

Aceton[6]	1	CH_3COCH_3	0,8125	71,5
Essigsäurebutylester[8] . .	2	$CH_3CO_2C_4H_9$	0,9015	128,8
Butylkarbonat[9]	3	$CO(OC_4H_9)_2$	0,9406	185,2

[1]) Biron, ж. **42**, 135 (1910). C. **1910**, I, 1913.
[2]) Weger, A. **221**, 69 (1883).
[3]) André, A. ch. [8] **29**, 540 (1913).
[4]) Bork, ж. **37**, 647 (1905). C. **1905**, II, 1019.
[5]) Walden, Ph. Ch. **55**, 219 (1906).
[6]) Timmermans, C. **1912**, II, 472.
[7]) Schreiner, A. **197**, 21 (1879).
[8]) Gartenmeister, A. **233**, 259 (1886).
[9]) Lieben und Rossi, A. **165**, 112 (1873).

Als weitere Belege seien einige Substanzen genannt, die neben Sauerstoff noch Stickstoff enthalten:

$C_{2n}H_{5n}O_nN_n$ bei 20°.

Substanz	n	Strukturformel	Dichte	Molekularvolumen
Acetaldoxim[1]	1	$CH_3CH:NOH$	0,9660	61,1
Butylnitramin[1]	2	$C_4H_9NHNO_2$	1,0609	111,3

$C_{3n}H_{7n}O_nN_n$ bei 20°.

Substanz	n	Strukturformel	Dichte	Molekularvolumen
Dimethylformamid[1] . .	1	$OCH \cdot N(CH_3)_2$	0,9508	76,9
Hexylnitramin[1]	2	$C_6H_{13}NHNO_2$	1,0089	144,9

Das in allen diesen Beispielen zutage tretende Ansteigen der Dichte spiegelt sich im Molekularvolumen wider, das bei den höheren Polymeren gegenüber den niederen viel zu kleine Werte annimmt. Dieses Ergebnis muß auf ein allgemeines Verhalten, das sich nicht bloß bei polymeren, sondern schon bei beliebigen Stoffen findet, zurückgeführt werden, denn die in den Tabellen zusammengestellten Substanzen sind willkürlich gewählt und bilden keineswegs eine Familie konstitutiv zusammengehöriger Verbindungen; viele von ihnen lassen sich durch andere ersetzen, ohne daß das Bild seine Züge wesentlich änderte. Wir müssen daraus schließen, daß *ganz allgemein den organischen Stoffen eine die anderen Einflüsse überwuchernde Neigung innewohnt, sich mit zunehmender Größe des Moleküls in fortschreitendem Maße zu verdichten.*

§ 10. **Das Molekularvolumen isomerer Stoffe.** Um den konstitutiven Charakter der Raumerfüllung ungetrübt nachzuweisen, haben wir

$C_6H_{12}O$ bei 0°.

Substanz	Strukturformel	Molekularvolumen
Propyl-allyl-äther[2]	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$	125,1
Methyl-butyl-keton[3]	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	120,7
Hexen-2-ol-4[4]	$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	117,5
δ-Hexylenoxyd[5]	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ / $CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$ (ringförmig)	114,6

[1]) Brühl, Ph. Ch. **16**, 193 (1895); **22**, 373 (1897).
[2]) Lippert, A. **276**, 192 (1893).
[3]) Erlenmeyer und Wanklyn, A. **135**, 144 (1865).
[4]) Reif, B. **41**, 2739 (1908).
[5]) Lipp, B. **18**, 3283 (1885).

diesen Einfluß der Molekülgröße auszuschalten und folglich Stoffe, die zueinander isomer sind, der Betrachtung zu unterwerfen. Die durch zahlreiche und bunte Beispiele leicht zu erhärtende Tatsache, daß bei Isomeren große Unterschiede im Molekularvolumen auftreten können, ist der einfachste und augenfälligste Beweis für das Hereinsprechen der Konstitution.

Die vier in der vorstehenden Tabelle genannten Isomeren von der Formel $C_6H_{12}O$ zeigen Werte des Molekularvolumens, deren kleinster Unterschied etwa 3 und deren größter über 10 Einheiten, d. h. über 9% beträgt. Das sind Differenzen, welche den durchschnittlichen Versuchsfehler so hoch überschreiten, daß an ihrer Tatsächlichkeit kein Zweifel herrschen kann. Die erste dieser nach fallenden Werten angeordneten Substanzen ist ein Aether, die zweite ein Keton, die dritte ein Alkohol und die vierte eine zyklische Verbindung. Sie entstammen also völlig verschiedenartigen Stoffklassen und sind eine Bestätigung dafür, daß Isomere von ungleichem chemischen Charakter im allgemeinen auch ganz ungleiche Molekularvolumina besitzen.

Zur weiteren Bestätigung und zwecks Gewinnung einer gewissen Uebersicht seien noch einige andere Beispiele vorgeführt, zunächst Isomere von der Formel $C_7H_{14}O$, welche den soeben besprochenen nahestehen und nur insofern von ihnen etwas abrücken, als die vierte Substanz diesmal nicht eine heterozyklische, sondern eine homozyklische Verbindung ist.

$C_7H_{14}O$ bei 0°.

Substanz	Strukturformel	Molekularvolumen
Methoxy-1-hexen 5[1]	$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	141,5
Methyl-amyl-keton[2]	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	136,5
Hepten-2-ol-4[3]	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	133,9
Methyl-zyklohexanol-1,2[4] . .	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)$	120,8

Die Differenzen erreichen noch größere Beträge und steigen bis zu 17% an. Die Reihenfolge, welche sich für die vier Stoffarten gemäß dem Sinken der Werte des Molekularvolumens ergibt, ist wieder dieselbe. Daß dahinter sich Regelmäßigkeiten verbergen, entspringt auch aus nachstehenden Substanzen, unter denen sich zwar kein Alkohol, dafür aber zwei völlig verschieden gebaute zyklische Verbindungen befinden.

[1]) Dionneau, A. ch. [9] **3**, 194 (1915). C. **1916**, I, 1.
[2]) Béhal, A. ch. [6] **15**, 270 (1888).
[3]) Reif, B. **41**, 2739 (1908).
[4]) Sabatier und Mailhe, C. r. **140**, 350 (1905).

$C_6H_{10}O$ bei 0°.

Substanz	Strukturformel	Molekular-volumen
Allyläther[1]	$(CH_2:CH\cdot CH_2)_2O$	119,3
Mesityloxyd[2]	$(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$	112,2
Acetobutylalkohol-anhydrid[3] .	$CH_2\cdot CH:C\cdot CH_3$ $CH_2\cdot CH_2\cdot O$	105,9
Zyklohexanon[4]	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2$ $CH_2\cdot CH_2\cdot CO$	101,9

In diesen Tabellen brechen sich durch sämtliche anderen konstitutiven Beziehungen hindurch zwei vorherrschende und grundlegende Hauptregeln Bahn. Sie besagen, daß *die Gegenwart ungesättigter Gruppen das Molekularvolumen erhöht und die Gegenwart von Hydroxyl es erniedrigt.* Als ungesättigte Gruppen funktionieren in den einzelnen Beispielen die Aethylenbindung C : C und das Karbonyl C : O, von welchen beiden die zweite die weniger wirksame ist, denn stets findet sich das Keton unterhalb des mit ihm zu vergleichenden ungesättigten Aethers. Der erniedrigende Einfluß des Hydroxyls zeigt sich an den Alkoholen, welche sich sogar noch unterhalb der Ketone einen Platz suchen. Ist der Alkohol gesättigt, so erreicht das Molekularvolumen einen Tiefstand, wie das Methylzyklohexanol beweist. Ist er ungesättigt, dann strebt er in die Höhe und kann nun dank der vorhandenen Aethylenbindung über den Aether, falls dieser gesättigt ist, steigen, wie der Vergleich des Hexenols mit dem Hexylenoxyd lehrt.

Das Hydroxyl erniedrigt das Molekularvolumen nicht nur in Alkoholen, sondern auch in Säuren, und hiervon legt nachfolgende Tabelle Zeugnis ab. Die Säure hat ein erheblich kleineres Molekularvolumen als der an der Spitze weit vorangehende Ester; dasselbe ist aber immer noch etwas größer als das der isomeren Aether und überragt noch stark das des isomeren Alkohols. Das saure Hydroxyl erniedrigt also wesentlich weniger als das alkoholische.

Wie die Doppelbindungen, so erhöhen auch die dreifachen Bindungen dank ihres ungesättigten Charakters das Molekularvolumen. Die Acetylenderivate besitzen große Werte, zu deren Kennzeichnung in der nachstehenden Zusammenstellung das eine dreifache Bindung enthaltende Dimethoxybutin mit einer Anzahl isomerer Stoffe verglichen ist. Nur der

[1]) Zander, A. **214**, 146 (1882).
[2]) Perkin, Soc. **53**, 587 (1888).
[3]) Perkin, Soc. **51**, 723 (1887).
[4]) Markownikoff, A. **302**, 20 (1898).

$C_5H_{10}O_2$ bei 0°.

Substanz	Strukturformel	Molekular-volumen
Essigsäurepropylester[1] . . .	$CH_3COO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$	112,3
Aethoxy-aceton[2]	$C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$	106,8
Valeriansäure[1]	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$	106,7
Aethoxy-propylenoxyd[3] . . .	$C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2$ (CH und CH_2 über O verbunden)	106,1
Propyliden-äthylenäther[4] . .	$CH_3\cdot CH_2\cdot CH<\begin{matrix}OCH_2\\ \vert\\ OCH_2\end{matrix}$	104,2
Aceto-propylalkohol[5]	$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2OH$	99,7

Ester der ungesättigten Säure geht ihm voran; hingegen bleiben unter ihm das Diketon, ferner das Lakton, welches als gesättigter Säureester aufgefaßt werden kann, und besonders die gesättigte Säure.

$C_6H_{10}O_2$ bei 20°.

Substanz	Strukturformel	Molekular-volumen
Crotonsäureäthylester[6] . . .	$CH_3\cdot CH:CH\cdot COOC_2H_5$	124,3
Dimethoxy-1,4-butin-2[7] . . .	$CH_3O\cdot CH_2\cdot CH : CH\cdot CH_2\cdot OCH_3$	118,9
Acetonylaceton[8]	$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$	117,2
Iso-caprolakton[9]	$(CH_3)_2C\cdot CH_2\cdot CH_2$ $O\text{———}CO$	112,9
Zyklopentankarbonsäure[10] . .	$CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot COOH$ $CH_2\cdot CH_2$	109,7

§ 11. **Metamere Säureester.** Die im obigen vorgeführten Beispiele betreffen Stoffe, die einander chemisch möglichst unähnlich sind, und gerade hierin liegt die Ursache der großen Unterschiede im Molekularvolumen. Stehen sich dagegen die Stoffe sehr nahe und entstammen sie alle ein und derselben Klasse, beschränkt sich also die Isomerie auf den besonderen Fall der Metamerie, so werden die Unterschiede beträchtlich

[1] Gartenmeister, A. **233**, 258, 272 (1886).
[2] Peratoner, G. **24**, II, 41 (1894).
[3] Anderlini, G. **25**, II, 138 (1895).
[4] Lochert, A. ch. [6] **16**, 30 (1889).
[5] Philipow, J. pr. [2] **93**, 176 (1916).
[6] v. Auwers, B. **45**, 2806 (1912).
[7] Gauthier, A. ch. [8] **16**, 338 (1909).
[8] Clarke, Soc. **101**, 1788 (1912).
[9] Anderlini, G. **25**, II, 138 (1895).
[10] Haworth u. Perkin, Soc. **65**, 98 (1894).

kleiner. Dies läßt sich an gesättigten Fettsäureestern, da über deren Raumerfüllung eine ausgedehnte Literatur[1]) vorliegt, fast lückenlos nachweisen. Um mit den einfachsten Verhältnissen zu beginnen, wollen wir zunächst nur solche Ester betrachten, die sich von normalen Säuren und von normalen primären Alkoholen ableiten und somit keine verzweigten Ketten enthalten. Die Zahlen in den folgenden Tabellen, in welchen sich überdies die Siedepunkte finden, sind, wofern nichts anderes bemerkt ist, nach den Angaben R. Gartenmeisters berechnet. Es bedeutet V_M^0 das Molekularvolumen bei 0°, V_M^{20} dasselbe bei 20° und Kp_{760} den Siedepunkt beim Drucke von 760 mm.

Ester $C_7H_{14}O_2$		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Ameisensäure-hexylester . . .	$HCOO \cdot C_6H_{13}$	145,0	148,1	153,6°
Essigsäure-amylester	$CH_3COO \cdot C_5H_{11}$	145,5	148,6	147,6°
Propionsäure-butylester . . .	$C_2H_5COO \cdot C_4H_9$	145,4	148,5	145,4°
Buttersäure-propylester[2]) . . .	$C_3H_7COO \cdot C_3H_7$	145,7	148,9	142,7°
Valeriansäure-äthylester . . .	$C_4H_9COO \cdot C_2H_5$	145,6	148,9	144,7°
Capronsäure-methylester . . .	$C_5H_{11}COO \cdot CH_3$	144,0	147,1	149,6°

Die Werte des Molekularvolumens schieben sich hier so nahe zusammen, daß man sie innerhalb der Fehlergrenze als gleich auffassen kann. Nur beim obersten und untersten Ester bestehen größere Abweichungen, die zweifellos nicht von Versuchsfehlern vorgetäuscht, sondern tatsächlich sind, denn bei den homologen Estern, etwa bei $C_8H_{16}O_2$, zeigt sich dasselbe:

Ester $C_8H_{16}O_2$		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Ameisensäure-heptylester . .	$HCOO \cdot C_7H_{15}$	161,4	164,5	176,7°
Essigsäure-hexylester	$CH_3COO \cdot C_6H_{13}$	162,0	165,3	169,2°
Buttersäure-butylester . . .	$C_3H_7COO \cdot C_4H_9$	162,4	165,8	165,7°
Valeriansäure-propylester . .	$C_4H_9COO \cdot C_3H_7$	162,2	165,7	167,5°
Capronsäure-äthylester . . .	$C_5H_{11}COO \cdot C_2H_5$	162,2	165,6	166,6°
Oenanthsäure-methylester . .	$C_6H_{13}COO \cdot CH_3$	160,5	163,9	172,1°

[1]) Die wichtigsten Arbeiten sind: Elsässer, A. **218**, 302 (1883). — Perkin, J. pr. [2] **32**, 536 (1885). — Gartenmeister, A. **233**, 249 (1886). — Thomas u. S. Young, Soc. **63**, 1191 (1893). — Pickard u. Kenyon, Soc. **105**, 830 (1914). — Kenyon, Soc. **105**, 2226 (1914).

[2]) Elsässer, A. **218**, 322 (1883).

Namentlich der letzte fällt gegen den vorletzten Ester, also der Methylester gegen den ihm isomeren Aethylester stark ab. Dieser Abfall muß als tatsächlich angesehen werden und beträgt bei den verschiedenen Reihen höhermolekularer isomerer Ester im Durchschnitt 1,6 ccm bei 0° und 1,9 ccm bei 20°. Das größte Molekularvolumen stellt sich bei den mittleren Estern ein, d. h. dann, wenn die Kohlenstoffketten des Alkoholradikales und des Säureradikales ungefähr gleich lang sind. Die nämlichen Ester haben merkwürdigerweise zugleich auch den niedrigsten Siedepunkt. Zweifellos sind diese Tatsachen der Ausfluß gewisser Gesetzmäßigkeiten und weisen darauf hin, daß die Länge der Radikale ein wichtiger Faktor ist. Der Maximalwert des Molekularvolumens, der in den einzelnen Reihen metamerer Ester auftritt, ist offenbar das für die betreffende Reihe gültige Normalvolumen, denn abgesehen von den äußersten rückt bei sämtlichen anderen Gliedern der Reihe das Molekularvolumen dicht an diesen Maximalwert heran. Die Störung des normalen Verhaltens ist somit nicht in den mittleren, sondern in den äußeren Estern zu suchen und kann, da hier die Länge des vorhandenen hohen Radikals ohne Einfluß auf sie ist, ihren Ursprung einzig in dem gleichzeitig vorhandenen niederen Radikal haben.

Wäre die Raumerfüllung eine rein additive Eigenschaft, so müßte sich das Volumen der Radikale beim Aufstieg zum nächsten Homologen jedesmal um ein und denselben Betrag vergrößern. Dieser Betrag entspräche der Methylengruppe CH_2 und sollte daher für alle Radikalarten gleich groß sein. Das Verhalten der metameren Ester beweist nun, daß *wohl bei den hohen Radikalen das Volumen um einen konstanten Betrag wächst, daß jedoch bei den niederen das Wachstum zu stark ist.* Die mittleren Glieder einer Esterreihe verhalten sich normal, weil sie sich aus Radikalen aufbauen, die beide hoch sind; um so viel das Molekularvolumen durch die Verlängerung des einen Radikals vergrößert wird, um ebenso viel wird es durch die Verkürzung des anderen verringert. Die äußeren Glieder der Reihe unterliegen der Störung, weil das eine ihrer Radikale ein niederes ist; der Volumzuwachs, den die Verlängerung des hohen Radikals bewirkt und der normal ist, reicht zur Deckung des übermäßigen Volumabfalls, den die Verkürzung des niederen bewirkt, nicht mehr aus, und das Molekularvolumen nimmt zu kleine Werte an. Sehr schön werden die Verhältnisse von den Estern $C_{10}H_{20}O_2$ beleuchtet (siehe die Tabelle auf S. 21 oben).

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß erst einerseits vom Propylester ab und andererseits vom Buttersäureester ab die Störungen sich nahezu ausgeglichen haben. In den Esterreihen, die niedrigermolekular als der Buttersäure-Propylester sind, können daher störungsfreie Glieder überhaupt nicht mehr auftreten; die festgestellten Beziehungen dringen aber

Ester $C_{10}H_{20}O_2$		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Essigsäure-octylester	$CH_3COO \cdot C_8H_{17}$	194,7	198,4	210,0°
Propionsäure-heptylester . .	$C_2H_5COO \cdot C_7H_{15}$	194,7	198,5	208,0°
Buttersäure-hexylester . . .	$C_3H_7COO \cdot C_6H_{13}$	195,2	199,0	205,1°
Valeriansäure-amylester . . .	$C_4H_9COO \cdot C_5H_{11}$	195,5	199,3	203,7°
Capronsäure-butylester . . .	$C_5H_{11}COO \cdot C_4H_9$	195,2	199,0	204,3°
Oenanthsäure-propylester . .	$C_6H_{13}COO \cdot C_3H_7$	195,2	199,0	206,4°
Caprylsäure-äthylester[1]) . . .	$C_7H_{15}COO \cdot C_2H_5$	194,8	198,7	205,8°
Pelargonsäure-methylester . .	$C_8H_{17}COO \cdot CH_3$	193,1	196,7	213,5°

überall noch durch, und so hat z. B. bei den Estern $C_4H_8O_2$ der mittlere immer noch den niedrigsten Siedepunkt und das höchste Molekularvolumen.

Ester $C_4H_8O_2$[2])		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Ameisensäure-propylester . .	$HCOO \cdot C_3H_7$	94,8	97,2	80,9°
Essigsäure-äthylester	$CH_3COO \cdot C_2H_5$	95,3	97,8	77,2°
Propionsäure-methylester . .	$C_2H_5COO \cdot CH_3$	93,8	96,3	79,7°

Die Ester der zweibasischen Säuren sind ebenfalls Störungen unterworfen. Da sie sich aus drei veränderlichen Radikalen aufbauen, sind die Quellen der Störungen sogar vermehrt und bei Metameren noch größere Unterschiede möglich. Allerdings fließt aus Mangel an geeigneten Untersuchungen[3]) das Tatsachenmaterial bei ihnen nicht so reichlich; man kann aber dennoch manchen Einblick tun, wie folgende Paare metamerer Substanzen zeigen (siehe Tabelle auf S. 22 oben).

Aehnlich wie bei den Estern einbasischer Säuren ist auch hier der Abfall des Molekularvolumens von einem Anstieg des Siedepunktes begleitet. Die Substanzen enthalten niedere Radikale, und unzweifelhaft sind diese wieder schuld an der Ungleichheit der Werte. Die Verkürzung der Kohlenstoffkette scheint das Volumen der Alkoholradikale stärker als das der Säureradikale zu verringern.

---

[1]) Nach Renesse, A. **171**, 382 (1874) liegt der Siedepunkt bei 207,5°.

[2]) Young u. Thomas, Soc. **63**, 1191 (1893). — Lowry, Soc. 105, **81** (1914). C. **1914**, I, 1065.

[3]) Die Hauptarbeiten sind: Weger, A. **221**, 86 (1883). — Wiens, A. **253**, 289 (1889). Die angeführten Zahlen sind zum Teil aus den Angaben dieser Arbeiten berechnet.

Ester zweibasischer Säuren		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Oxalsäure-propylester . . .	$C_2O_4(C_3H_7)_2$	167,7	171,2	213,5°
Bernsteinsäure-äthylester[1] . .	$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$	164,2	167,4	215,4°
Oxalsäure-butylester	$C_2O_4(C_4H_9)_2$	200,2	203,7	243,4°
Bernsteinsäure-propylester . .	$C_4H_4O_4(C_3H_7)_2$	198,5	202,0	247,1°
Malonsäure-propylester . . .	$C_3H_2O_4(C_3H_7)_2$	183,2	186,6	228,3°
Glutarsäure-äthylester[2] . . .	$C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$	180,6	184,0	237°

§ 12. **Das Molekularvolumen metamerer Aether.** Aehnlich wie bei den Estern, aber einfacher, weil nur eine einzige Radikalart ins Spiel kommt, liegen die Verhältnisse bei den Aethern primärer normaler Alko-

Aether einwertiger Alkohole		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Diäthyl-äther[3]	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$	100,6	103,8	34,6°
Methyl-propyl-äther	$CH_3 \cdot O \cdot C_3H_7$	99,2	102,1	38,9°
Aethyl-propyl-äther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_3H_7$	116,8	120,0	63,6°
Methyl-butyl-äther	$CH_3 \cdot O \cdot C_4H_9$	115,4	118,4	70,3°
Dibutyl-äther[4]	$C_4H_9 \cdot O \cdot C_4H_9$	165,8	169,4	140,9°
Methyl-heptyl-äther	$CH_3 \cdot O \cdot C_7H_{15}$	163,7	167,1	149,8°
Aethyl-heptyl-äther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_7H_{15}$	181,4	185,1	166,6°
Methyl-octyl-äther	$CH_3 \cdot O \cdot C_8H_{17}$	180,0	183,7	173,0°
Dipropyl-äther[5]	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_3H_7$	133,8	137,3	90,7°
Aethyl-butyl-äther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_4H_9$	133,0	136,2	91,4°
Propyl-heptyl-äther	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_7H_{15}$	198,1	202,1	187,6°
Aethyl-octyl-äther	$C_2H_5 \cdot O \cdot C_8H_{17}$	197,6	201,7	189,2°
Butyl-heptyl-äther	$C_4H_9 \cdot O \cdot C_7H_{15}$	214,7	218,9	205,7°
Propyl-octyl-äther	$C_3H_7 \cdot O \cdot C_8H_{17}$	214,3	218,6	207,0°

[1]) Perkin, J. pr. [2] **32**, 560 (1885).

[2]) Perkin, Soc. **53**, 567 (1888).

[3]) Timmermans, C. **1912**, II, 472.

[4]) Die Zahlen für das Molekularvolumen sind die Mittelwerte aus den Beobachtungen von Dobriner, A. **243**, 8 (1888) und von Lieben u. Rossi, A. **165**, 111 (1873).

[5]) Zander, A. **214**, 163 (1882). Die Werte sind wohl etwas zu hoch.

hole. Wieder sind es die niederen Radikale, welche Störungen verursachen und die Werte des Molekularvolumens herabdrücken. P. Dobriner[1]) ist der einzige, der die Raumerfüllung der Aether ausführlicher untersuchte, und auf seine Angaben stützen sich die auf Seite 22 stehenden Zahlen. Er hat die Aether bis hinauf zu den Octyläthern bearbeitet, dabei freilich einige Lücken gelassen, die nun die Aufstellung vollständiger Reihen verhindern.

Die aus zwei gleichen Alkylen zusammengefügten Aether entsprechen den mittleren Gliedern der Esterreihen und nehmen eine analoge Sonderstellung ein. Sie haben gegenüber ihren Metameren das höhere Molekularvolumen und den niedrigeren Siedepunkt.

Je ungleicher die Alkyle sind, desto mehr sinkt das Molekularvolumen, und aus jedem einzelnen der aufgezählten Stoffpaare geht hervor, daß die Verkürzung des niedereren Radikals durch die Verlängerung des höheren nicht aufgewogen wird. *Die Depression, welcher das Volumen eines Alkyls unterliegt, ist somit beim Methyl am größten und nimmt mit der Höhe des Radikals allmählich ab.*

Die Aether zweiwertiger Alkohole sind bis jetzt noch zu wenig untersucht, als daß man Regelmäßigkeiten feststellen könnte. Der Einfluß, welchen die Länge der Kohlenstoffketten ausübt, verrät sich an folgendem Paar von Acetalen:

Aether zweiwertiger Alkohole		V^0_M
Methylen-diäthyl-äther[2]) . . .	$C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$	123,9
Propyliden-dimethyl-äther[3]) .	$CH_3 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$	120,3

Die Verbindung mit der größeren Anzahl kürzerer Radikale, d. h. wieder der Methyläther, hat das kleinere Molekularvolumen.

In den Aethern der einwertigen Alkohole ist das Volumen des Methyls bei 0° um mindestens 1,4 ccm und bei 20° um mindestens 1,6 ccm geringer als das des Aethyls; gegenüber dem Butyl ist es bei 0° um 2,1 ccm und bei 20° um 2,3 ccm zu klein. Die Zahlen sind von derselben Größenordnung wie bei den Estern und sprechen für ein annähernd übereinstimmendes Verhalten der Alkyle in den beiden Stoffklassen. Ob sie sich völlig gleich verhalten, kann mit Hilfe von alkylierten Oxykarbonsäureestern, welche schon mehrfach Gegenstand von Dichtemessungen waren, geprüft werden. Leider erweisen sich die Beobachtungen bei näherer Durchsicht als ziemlich widerspruchsvoll und die älteren Angaben[4])

[1]) Dobriner, A. 243, 1 (1888).
[2]) Pratesi, G. 13, 314 (1883).
[3]) Newbury und Barnum, Am. 12, 520 (1890).
[4]) Schreiner, A. 197, 21 (1879).

sind von recht zweifelhafter Brauchbarkeit; vermutlich hat bei der Herstellung derjenigen Ester dieser Reihe, welche zwei ungleiche Alkyle enthalten, ein Platzwechsel der Radikale stattgefunden, so daß die Reinheit und Einheitlichkeit des Materials in Frage gestellt ist. Ich gebe hier einige der neueren Literatur[1]) entnommenen Zahlen, die sich aber diesmal auf 15° beziehen.

Aether von Oxykarbonsäureestern		V_M^{15}
Aethoxy-essigsäure-methylester	$C_2H_5O \cdot CH_2COO \cdot CH_3$	116,8
Methoxy-essigsäure-äthylester .	$CH_3O \cdot CH_2COO \cdot C_2H_5$	116,7
Propoxy-essigsäure-methylester	$C_3H_7O \cdot CH_2COO \cdot CH_3$	133,9
Methoxy-essigsäure-propylester	$CH_3O \cdot CH_2COO \cdot C_3H_7$	133,5

Demnach ruft das Methyl in esterartiger Verkettung eine geringere Depression hervor als in ätherartiger; der Unterschied ist jedoch klein und unsicher.

Schon die Reihen metamerer Fettsäureester lassen erkennen, daß die Alkohol- und Säureradikale nicht die gleichen Depressionen verursachen. An solchen Derivaten zweiwertiger Alkohole, die beide Radikalarten gleichzeitig beherbergen[2]), kann man diesen Unterschied auf andere Weise feststellen:

Aether von Oxyestern		V_M^{15}
Aethoxy-1-propanol-2-formiat .	$C_2H_5O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot OCHO$	135,8
Methoxy-1-propanol-2-acetat .	$CH_3O \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot OCOCH_3$	134,8
Propoxy-methanol-acetat . .	$C_3H_7O \cdot CH_2 \cdot OCOCH_3$	138,8
Aethoxy-methanol-propionat .	$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot OCOC_2H_5$	136,1

Die Verkürzung eines Alkoholradikals erniedrigt sonach stärker als die des Säureradikals mit gleicher Kohlenstoffzahl. Die zweite Substanz ist auch der dritten metamer, und der große Sprung zwischen beiden beweist, daß das zweiwertige Radikal Methylen den stark erniedrigenden Einfluß des einwertigen Methyls nicht mehr besitzt, vielmehr sogar eine erhöhende Wirkung auszuüben scheint.

§ 13. **Der Einfluß des Hydroxyls.** Die Aether sind den Alkoholen isomer und daher die Molekularvolumen dieser Stoffklassen miteinander vergleichbar. Die Alkohole unterliegen als Hydroxylverbindungen

[1]) Palomaa, B. **42**, 1299 (1909). C. **1913**, II, 1959.
[2]) Palomaa, C. **1913**, II, 1959.

einer großen Volumverringerung, die jene der Methyläther noch gewaltig übertrifft und damit den besonderen Einfluß des Hydroxyls klar zum Ausdruck bringt. Um uns Einsicht in die Wirkung zu verschaffen, welche bei diesen Aethern den Ersatz des Methyls durch Wasserstoff begleitet, vergleichen wir primäre normale Alkohole mit ihren gleichmolekularen Methyläthern. Die hierzu erforderlichen Werte der Dichte entnehmen wir im wesentlichen der umfangreichen Arbeit von A. Zander[1]), die außer den Alkoholen auch die Fettsäuren behandelt, und die die eigenen und fremde Ergebnisse kritisch bespricht. Die Werte sind von geringerer Genauigkeit und zumeist nur Mittelwerte, da die Angaben der verschiedenen Autoren hauptsächlich infolge der schwierig aus den Substanzen zu entfernenden letzten Wasserreste erheblich auseinanderlaufen. In den mit Δ bezeichneten Rubriken stehen die Differenzen der in den Spalten links davon befindlichen Zahlen.

		V^0_M	Δ	V^{20}_M	Δ	Kp_{760}
Methyläthyläther . . .	$CH_3O \cdot C_2H_5$	82,9	9,6	—	—	10,8°
Propylalkohol[2]) . . .	$HO \cdot C_3H_7$	73,3		74,8		97,2°
Methylpropyläther . .	$CH_3O \cdot C_3H_7$	99,2	9,2	102,1	10,5	38,9°
Butylalkohol	$HO \cdot C_4H_9$	90,0		91,6		117,5°
Methylbutyläther . . .	$CH_3O \cdot C_4H_9$	115,4	9,1	118,4	10,2	70,3°
Amylalkohol	$HO \cdot C_5H_{11}$	106,3		108,2		137,8°
Methylheptyläther . .	$CH_3O \cdot C_7H_{15}$	163,7	8,5	167,1	9,3	149,8°
Octylalkohol	$HO \cdot C_8H_{17}$	155,2		157,8		195,5°
Methyloctyläther . . .	$CH_3O \cdot C_8H_{17}$	180,0	8,6	183,7	9,5	173,0°
Nonylalkohol[3])	$HO \cdot C_9H_{19}$	171,4		174.2		213,5°

Die Differenzen betragen gegen 9 ccm und sind bei den niederen Alkoholen um 1 ccm größer noch als bei den höheren. Dabei messen sie noch lange nicht die gesamte vom Hydroxyl ausgehende Störung, denn die zum Vergleich herangezogenen Methyläther sind selbst schon gestört. Da überdies bei den niederen Vertretern dieser Aether die Depression gesteigert ist, so folgt, daß der sehr stark erniedrigende Einfluß des Hydroxyls sich in den niederen Alkoholen noch viel weiter verstärkt.

[1]) A. **224**, 56 (1884).

[2]) Doroszewski, ж. **41**, 958 (1909). C. **1910**, I, 156. — Doroszewski und Roshdestwenski, ж. **41**, 1428 (1909). C. **1910**, I, 812.

[3]) Krafft, B. **19**, 221 (1886).

Bei zweiwertigen Alkoholen beteiligt sich jedes der beiden hier vorhandenen Hydroxyle am Zustandekommen der Störung, die infolgedessen, wie nachstehendes Beispiel veranschaulicht, sehr hoch wird.

		V^0_M	Δ	V^{20}_M	Δ	Kp_{760}
Methylal[1]	$(CH_3O)_2CH_2$	85,9	14,3	88,4	15,9	42,3°
Trimethylenglykol[2] . .	$(HO)_2(CH_2)_3$	71,6		72,5		214,0°

Das Hydroxyl entfaltet seinen volumverringernden Einfluß auch in den **Säuren**, und um ihn nachzuweisen, vergleichen wir normale Fett-

Ameisensäuremethylester[3]	$HCOOCH_3$	59,9	3,8	61,6	4,4	31,8°
Essigsäure[4]	CH_3COOH	56,1		57,2		117,9°
Essigsäuremethylester[3] .	CH_3COOCH_3	77,2	4,1	79,3	4,6	57,1°
Propionsäure[5]	C_2H_5COOH	73,1		74,7		140,9°
Propionsäuremethylester[3]	$C_2H_5COOCH_3$	93,8	3,7	96,3	4,5	79,7°
Buttersäure[6]	C_3H_7COOH	90,1		91,8		162,5°
Buttersäuremethylester[3]	$C_3H_7COOCH_3$	111,0	4,3	113,7	4,9	102,8°
Valeriansäure[7] . . .	C_4H_9COOH	106,7		108,8		185,1°
Valeriansäuremethylester	$C_4H_9COOCH_3$	127,7	4,8	130,7	5,5	127,3°
Capronsäure	$C_5H_{11}COOH$	122,9		125,2		204,2°
Capronsäuremethylester	$C_5H_{11}COOCH_3$	144,0	4,5	147,1	5,2	149,6°
Oenanthsäure[7]	$C_6H_{13}COOH$	139,5		141,9		222,5°
Oenanthsäuremethylester	$C_6H_{13}COOCH_3$	160,5	5,1	163,9	5,5	172,1°
Caprylsäure[8]	$C_7H_{15}COOH$	155,4		158,4		237,5°
Caprylsäuremethylester .	$C_7H_{15}COOCH_3$	176,9	—	180,3	5,6	192,9°
Pelargonsäure[7][9] . . .	$C_8H_{17}COOH$	—		174,7		254,5°

[1]) Timmermans, C. **1910**, II, 442. — Brühl, A. **203**, 12 (1880).
[2]) Zander, A. **214**, 180 (1882).
[3]) Young und Thomas, Soc. **63**, 1191 (1893).
[4]) Pettersson, J. pr. [2] **24**, 296 (1881). — Bousfield und Lowry, Soc. **99**, 1432 (1911).
[5]) Perkin, J. pr. [2] **32**, 529 (1885). — V^0_M nach Zander, A. **224**, 61 (1884).
[6]) Aus Propylcyanid hergestellt. Zander, A. **224**, 63 (1884).
[7]) V^{20}_M nach Dunstan, Soc. **107**, 667 (1915).
[8]) V^{20}_M nach Scheij, R. **18**, 184 (1899).
[9]) Krafft, B. **11**, 1413 (1878).

säuren mit ihren gleichmolekularen Methylestern. Der Abfall des Molekularvolumens, den der Uebergang vom Methylester zur freien Säure mit sich bringt, ist immer noch groß, aber doch schon ziemlich kleiner als der analoge Abfall bei den Alkoholen, von welchem er nur etwa die Hälfte beträgt. Die für den Nachweis benützten Angaben sind zum Teil wieder der oben erwähnten Arbeit Zanders, zum Teil den Untersuchungen Gartenmeisters[1]) entnommen; einige derselben sind durch neuere Werte späterer Autoren ersetzt.

Die Differenzen sind nicht allein kleiner als bei den Alkoholen, sie sind auch von anderer Art, denn beim Aufstieg zu den höheren Homologen nehmen sie hier nicht ab, sondern zu. Die vom Hydroxyl ausgehende Störung erfährt also bei den Säuren im Gegensatz zu den Alkoholen in den niederen Gliedern der Reihe eine Abschwächung.

Daß die erniedrigende Wirkung des sauren Hydroxyls hinter der des alkoholischen ganz beträchtlich zurücksteht, kann man besonders klar an metameren Monoalkylderivaten von Oxykarbonsäuren erkennen:

		V_M^{20}	Δ
β Methoxy-propionsäure[2]) .	$CH_3O \cdot CH_2CH_2CO \cdot OH$	94,5	1,7
Hydracrylsäure-methylester[3])	$HO \cdot CH_2CH_2CO \cdot OCH_3$	92,8	
β-Aethoxy-propionsäure[2]) .	$C_2H_5O \cdot CH_2CH_2CO \cdot OH$	112,9	2,3
Hydracrylsäure-äthylester[3])	$HO \cdot CH_2CH_2CO \cdot OC_2H_5$	110,6	

Von diesen Alkylderivaten besitzen jene mit freiem alkoholischem Hydroxyl ein um rund 2 ccm geringeres Molekularvolumen als jene mit freiem Karboxyl.

§ 14. **Die Ursache der Störungen des Molekularvolumens.** Der Umstand, daß gerade das Hydroxyl sich durch hohe Depressionen auszeichnet, weist mit aller Entschiedenheit auf eine Abhängigkeit des Molekularvolumens von der Assoziation hin. Diese Abhängigkeit läßt sich theoretisch begründen. In einem assoziierten Stoffe sind polymerisierte Moleküle zugegen, und je größer deren Anzahl und deren Polymerisationsgrad ist, desto größere Dichte des Stoffes ist nach § 9 zu erwarten. Mit anderen Worten: *Assoziation erniedrigt das Molekularvolumen; mit steigendem Assoziationsgrad sinkt dasselbe.*

Die bei Hydroxylverbindungen auftretenden Depressionen hängen also mit der Verdichtung zusammen, welche ein Stoff infolge Zusammen-

[1]) A. **233**, 249 (1886). Ph. Ch. **6**, 529 (1890).
[2]) Palomaa, C. **1912**, II, 596.
[3]) Drushel und Holden, Sill. [4] **40**, 511 (1915). C. **1916**, I, 143.

ballung von Molekülen erleidet. Außer dieser Ursache müssen aber noch andere existieren, weil auch Ester und Aether, deren Assoziation doch nur unerheblich ist, ziemlich kräftigen Störungen unterliegen können. Diese weiteren Ursachen sind in den zwischen den Molekülen tätigen Kräften zu suchen, welche das Aneinanderhalten der Körperteilchen bewerkstelligen und das Gefüge um so mehr verdichten, je stärker sie sind. Diese die Kohäsion bedingenden Kräfte sind ganz oder teilweise gleichen Ursprungs wie jene, welche die Assoziation hervorrufen, nur daß eben ihre Wirkung nicht ausreicht, mehrere Moleküle zu einem einzigen Individuum zusammenzuheften.

Zwischen Kohäsion und Molekularvolumen bestehen in der Tat viele deutlich hervorspringende Analogien, die jedoch, da die Kohäsion erst später ausführlicher behandelt wird, hier nur kurz angedeutet werden können. So findet sich die Sonderstellung, die die Methylester gegenüber anderen Estern einnehmen, auch bei den sonstigen mit der Kohäsion zusammenhängenden Eigenschaften wieder, z. B. beim Schmelzpunkt. Während häufig Aethyl- und höhere Ester bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig sind, bilden öfters die Methylester bereits feste Körper, unterliegen also stärkeren Kohäsionskräften. Genannt seien die Methylester der Oxalsäure und Bernsteinsäure, die bei 54° bzw. bei 19° schmelzen.

Uebersichtlicher noch als durch den Schmelzpunkt kommt der Zusammenhang mit der Kohäsion durch den Siedepunkt zum Ausdruck, denn je stärker die Kohäsion dem Voneinanderfliegen der Moleküle entgegenwirkt, desto höher siedet eine Substanz. Aus diesem Grunde sind in den vorangehenden Tabellen die Siedepunkte mit aufgenommen, und man sieht deutlich, daß Molekularvolumen und Siedepunkt tatsächlich entgegengesetzt laufen. *Bei vergleichbaren Isomeren hat die Substanz mit dem kleineren Molekularvolumen in der Regel den höheren Siedepunkt.*

Die Regel bewährt sich in weitem Umfange und bestätigt sich beispielsweise bei den Aminen, wie aus folgenden, primäre normale Alkyle enthaltenden Basen hervorgeht (siehe Tabelle auf S. 29 oben).

Sie zeigen, daß die Anzahl der Alkyle ein wichtiger Faktor ist. Je weniger Alkyle sich in der Base vorfinden, desto stärker wird die Störung und desto mehr steigt der Siedepunkt. Die Aminogruppe NH_2, die das Molekularvolumen am tiefsten erniedrigt, stellt sich dem Hydroxyl an die Seite, und in beiden Fällen wirkt offenbar ein und dieselbe Ursache, nämlich die ausgesprochene Neigung zur Assoziation. Diese Neigung, welche sich aus den Stammsubstanzen, dem Wasser und dem Ammoniak, gewissermaßen vererbt, wird mit dem Eintritt jedes neuen Alkyls geschwächt und ist einerseits bei den Aethern, andererseits bei den tertiären Aminen, also bei den Verbindungen mit der maximalen

Amine		V^0_M	Δ	V^{20}_M	Δ	Kp_{760}
Trimethylamin[1] . .	$(CH_3)_3N$	88,1	8,0	90,9	8,5	4°
Propylamin[2] . . .	$C_3H_7NH_2$	80,1		82,4		49°
Diäthylamin[3][4] . .	$(C_2H_5)_2NH$	100,7	3,9	103,2	4,0	56°
Butylamin[5]	$C_4H_9NH_2$	96,8		99,2		76°
Triäthylamin[2] . . .	$(C_2H_5)_3N$	135,5	1,7	139,0	1,9	89°
Dipropylamin[2][4] . .	$(C_3H_7)_2NH$	133,8		137,1		110°

Alkylzahl am weitesten gesunken. Dies sind jene Verbindungen, welche das höchste Molekularvolumen und den niedrigsten Siedepunkt aufweisen.

§ 15. **Das Molekularvolumen stellungsisomerer Halogenderivate.** Atome oder Atomgruppen, welche in Kohlenwasserstoffe oder andere Stammsubstanzen als Substituenten eingetreten sind, üben je nach dem Ort, an welchem sie sich im Molekül befinden, einen recht wechselnden Einfluß auf das Molekularvolumen aus. Um mit einfachen Fällen zu beginnen, wollen wir zunächst Halogenderivate von normalen gesättigten Kohlenwasserstoffen betrachten. Gelangt nur ein einziges Halogenatom zur Einführung, so ist der niederste Kohlenwasserstoff, bei welchem Stellungsisomere auftreten können, das Propan, und schon

		V^0_M	Δ	V^{20}_M	Δ	Kp_{760}
Isopropylchlorid[6] .	$CH_3CHClCH_3$	88,5	2,6	91,2	3,1	36,5°
Propylchlorid[7] . .	$CH_3CH_2CH_2Cl$	85,9		88,1		46,2°
Isopropylbromid[6][8] .	$CH_3CHBrCH_3$	91,5	2,8	93,9	3,1	60,0°
Propylbromid[7] . .	$CH_3CH_2CH_2Br$	88,7		90,8		70,5°
Isopropyljodid[9][6] . .	CH_3CHJCH_3	97,5	2,2	99,7	2,4	89,0°
Propyljodid[7] . . .	$CH_3CH_2CH_2J$	95,3		97,3		101,7°

[1]) F. M. Jäger, Z. a. Ch. **101**, 86 (1917). Berechnet aus den Werten unterhalb 0°.
[2]) Perkin, Soc. **55**, 692 (1889).
[3]) Oudemans, R. 1, **59** (1882).
[4]) Brühl, Ph. Ch. **16**, 214 (1895).
[5]) Lieben u. Rossi, A. **158**, 172 (1871).
[6]) Perkin, J. pr. [2] **31**, 492 u. f. (1885).
[7]) Karvonen, C. **1912**, II, 1271.
[8]) Brühl, A. **203**, 13 (1880).
[9]) Brown, Proc. Roy. Soc. Lond. **26**, 238 (1877).

in diesem ganz einfachen Falle unterscheiden sich die Molekularvolumina um ziemlich große Beträge (siehe Tabelle auf S. 29 unten).

Durchweg hat die Isoverbindung ein größeres Molekularvolumen als das entsprechende normale Propanderivat; der Unterschied beträgt 2 bis 3 ccm und darüber. Uebereinstimmend damit hat die Isoverbindung auch den niedrigeren Siedepunkt. Halogenderivate von höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zeigen dasselbe Bild.

		V_M^0	Δ	V_M^{20}	Δ	Kp_{760}
Sek. Butyljodid[1] . .	$CH_3CH_2CHJCH_3$	113,2	1,3	115,4	1,3	120°
Norm. Butyljodid[2] .	$CH_3CH_2CH_2CH_2J$	111,9		114,1		130°
Sek. Hexyljodid[3] .	$CH_3(CH_2)_3CHJCH_3$	146,7	2,0	149,4	2,0	168°
Norm. Hexyljodid[2] .	$CH_3(CH_2)_4CH_2J$	144,7		147,4		178°

Mittelständige Halogenatome bewirken also ein größeres Molekularvolumen als endständige.

Bei Dihalogeniden sind die Verhältnisse komplizierter, weil die beiden Halogenatome entweder an verschiedenen oder an ein und demselben Kohlenstoffatom sitzen können. Im letzteren Falle wächst das Molekularvolumen übermäßig stark, wie der Vergleich der beiden Dichloräthane lehrt:

Aethylidenchlorid[4] .	CH_3CHCl_2	82,2	5,0	84,2	5,3	59,9°
Aethylenchlorid[4] . .	CH_2ClCH_2Cl	77,2		78,9		83,5°

In den kohlenstoffreicheren Verbindungen vereinen sich diese und die zuvor für end- und mittelständige Halogene abgeleitete Regel, und daher kommt es, daß von den drei nachstehenden Dibrompropanen das 2,2-Derivat weitaus das höchste und das 1,3-Derivat das niederste Molekularvolumen hat.

Bromacetol[5] . . .	$CH_3CBr_2CH_3$	111,3	8,4	113,3	8,9	114°
Propylenbromid[6] . .	$CH_3CHBrCH_2Br$	102,9	2,2	104,4	2,3	141°
Trimethylenbromid[6]	$CH_2BrCH_2CH_2Br$	100,7		102,1		164°

[1]) Lieben, A. **150**, 96 (1869).

[2]) Karvonen, C. **1912**, II, 1271.

[3]) Perkin, J. pr. [2] **31**, 504 (1885).

[4]) Thorpe, Soc. **37**, 183 (1880). — Timmermans, C. **1910**, II, 442. — Patterson u. Thomson, Soc. **93**, 355 (1908). — Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914).

[5]) Friedel u. Ladenburg, Z. **1868**, 48.

[6]) V_M^0 nach Zander, A. **214**, 138 (1882). — V_M^{20} nach Kahlbaum, Ph. Ch. **26**, 646 (1898).

Wir begegnen hier zum erstenmal einer typischen Häufungserscheinung, welche namentlich bei hochsubstituierten Substanzen ganz besondere Verhältnisse schafft. Als Beleg seien die beiden Trichloräthane[1]) genannt, von welchen das eine das Maximum, also drei Halogenatome am gleichen Kohlenstoffatom beherbergt und daher ein sehr viel größeres Molekularvolumen aufweist als das Isomere, obwohl auch schon in diesem das Halogen, allerdings in geringerem Maße, gehäuft ist.

		V_M^0	Kp
Aethenyltrichlorid	CH_3CCl_3	97,7	74°
Chloräthylenchlorid	$CH_2ClCHCl_2$	90,3	114°

Die sich hierin aussprechende Regel, daß *Häufung von Halogenatomen an ein und demselben Kohlenstoffatom hohe Werte des Molekularvolumens begünstigt*, gilt ziemlich allgemein und auch für Halogenverbindungen, die sich von ganz anderen Stammsubstanzen ableiten. Als Beweis führen wir gebromte Propionsäureester an:

α,α-Dibrompropionsäureäthylester[2]) .	$CH_3CBr_2COOC_2H_5$	146,6	191°
α,β-Dibrompropionsäureäthylester[3]) .	$CH_2BrCHBrCOOC_2H_5$	142,2	215°

Weitere wichtige Aufschlüsse über die von Halogenen ausgeübten Einflüsse lassen sich der umfassenden Arbeit von Karvonen[4]) entnehmen, der zahlreiche Halogenderivate von Aethern darstellte und deren Dichte ermittelte. Aus seinen Angaben berechnen sich für die Monochlorderivate der niederen Aether folgende Werte:

		V_M^0	V_M^{20}	Kp_{760}
Chlormethyl-äthyläther .	$ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_3$	91,1	93,4	83°
Methyl-2-chloräthyläther	$CH_3 \cdot O \cdot CH_2CH_2Cl$	88,3	90,4	89°
Chlormethyl-propyläther	$ClCH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_3$	107,4	109,8	109°
Methyl 3-chlorpropyläther	$CH_3 \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_2Cl$	106,1	108,4	111°
Propyl-2-chloräthyläther	$ClCH_2CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_3$	124,2	126,9	130°
Aethyl-3-chlorpropyläther	$CH_3CH_2 \cdot O \cdot CH_2CH_2CH_2Cl$	121,1	123,7	129°

[1]) Kanonnikow, Handb. d. org. Chem. von Beilstein, I, **147**.
[2]) Philippi u. Tollens, A. **171**, 323 (1874).
[3]) Weger, A. **221**, 75 (1883).
[4]) C. **1912**, II, 1266.

Die diesen Substanzen zugrundeliegenden Aether sind alle unsymmetrisch und die darin enthaltenen Alkoholradikale ungleich lang. Der Eintritt des Halogens in das kürzere Radikal erzeugt das größere Molekularvolumen; endständiges Halogen vergrößert somit in CH_2Cl stärker als in C_2H_4Cl und in diesem stärker als in C_3H_6Cl. Bromierte und jodierte Aether befolgen dieselbe Regel.

§ 16. **Stellungsisomere Alkohole, Aether und Ester.** Sauerstoff, der nur einfach gebunden ist, beeinflußt das Molekularvolumen häufig in ähnlicher Weise wie die Halogene. Eine offenkundige Analogie tritt an Isoverbindungen zutage und verrät sich an folgenden Propanderivaten:

		V_M^0	Δ	V_M^{20}	Δ	Kp_{760}
Isopropylalkohol[1] . .	$CH_3CH(OH)CH_3$	75,2	1,9	76,7	1,9	83°
Normaler Propylalkohol[2]	$CH_3CH_2CH_2(OH)$	73,3		74,8		97°
Isopropyläther[1] . . .	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	137,4	3,6	141,1	3,8	69°
Propyläther[1]	$CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_3$	133,8		137,3		91°
Aethyl-isopropyläther[3] .	$C_2H_5OCH(CH_3)_2$	118,4	1,6			54°
Aethyl-propyläther[4] . .	$C_2H_5OCH_2CH_2CH_3$	116,8				64°

Die Isoverbindung hat wieder das größere Molekularvolumen und den niedereren Siedepunkt. Der Volumunterschied zwischen ihr und der normalen Verbindung ist etwas kleiner als bei den Halogenderivaten und verdoppelt sich annähernd im Falle des das Isoalkyl zweimal enthaltenden Isopropyläthers.

Nicht alle Isoverbindungen zeichnen sich durch erhöhte Werte des Molekularvolumens aus. Rückt das Hydroxyl, wie solches bei Alkoholen mit längeren Kohlenstoffketten möglich ist, aus der 2- in die 3-Stellung vor, so vollzieht sich eine Wiedererniedrigung der Werte, die so weit gehen kann, daß nun das Molekularvolumen noch unter das des primären Alkohols sinkt. Dies trifft z. B. für die Amylalkohole zu (siehe Tabelle auf S. 33 oben).

Die Regel, daß mit steigendem Molekularvolumen der Siedepunkt fällt, gilt nicht mehr. Wahrscheinlich kommen hier die neben der Kohäsion wirksamen Faktoren stärker als sonst zum Durchbruch, doch läßt sich angesichts des geringen und daher unsicheren Betrags der Differenzen nichts Bestimmtes aussagen. Das Ergebnis, daß das Hydroxyl in 2-Stellung

[1]) Zander, A. **214**, 138 (1882).
[2]) Doroszewski und Roshdestwenski, ж. **41**, 1428 (1910). C. **1910**, I, 812.
[3]) Markownikoff, A. **138**, 374 (1866).
[4]) Dobriner, A. **243**, 4 (1888).

		V_M^0	Kp_{760}
Primärer Amylalkohol[1])	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	106,3	137,9°
Methyl-propylkarbinol[2])	$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$	107,0	118,7°
Diäthylkarbinol[3]) . . .	$CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	106,0	116,7°

eine bevorzugte Rolle spielt, wird durch neuere Untersuchungen bekräftigt. Pickard und Kenyon[4]) ermittelten die Dichten von Methylkarbinolen $C_nH_{2n+1}CH(OH)CH_3$ und Aethylkarbinolen $C_nH_{2n+1}CH(OH)C_2H_5$ bis zu den Alkoholen $C_{18}H_{38}O$ hinauf, und berechnen wir nun aus diesen Angaben das Molekularvolumen, so finden wir, daß das Hydroxyl in 2-Stellung durchweg eine größere Wirkung entfaltet als in 3-Stellung. Der Unterschied macht bei 20° bei den Hexylalkoholen rund 1 ccm und bei den weiteren Homologen im Durchschnitt 0,6 ccm aus.

Dieselben Beziehungen treten an den Estern hervor und legen die Ansicht nahe, daß *von Sauerstoffatomen, die in 2-Stellung sitzen, überhaupt immer ein besonderer volumvermehrender Einfluß ausgeht.* Dichtebestimmungen von Estern sekundärer Alkohole sind hauptsächlich wieder von Pickard und Kenyon[5]) ausgeführt worden, und die Angaben dieser Autoren dienten zur Berechnung der in nachstehender Tabelle befindlichen Zahlen. Die Werte für die zum Vergleich herangezogenen Ester der primären Alkohole sind denselben Arbeiten wie in früheren Paragraphen entnommen.

		V_M^{20}	Δ
Essigsäure-butylester .	$CH_3CH_2CH_2CH_2(OCOCH_3)$	131,8	+1,4
Essigsäure-β-butylester .	$CH_3CH_2CH(OCOCH_3)CH_3$	133,2	
Essigsäure-amylester . .	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2(OCOCH_3)$	148,6	+1,3
Essigsäure-β-amylester .	$CH_3CH_2CH_2CH(OCOCH_3)CH_3$	149,9	−0,5
Essigsäure-γ-amylester .	$CH_3CH_2CH(OCOCH_3)CH_2CH_3$	149,4	
Essigsäure-hexylester .	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2(OCOCH_3)$	165,3	+1,5
Essigsäure-β-hexylester .	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(OCOCH_3)CH_3$	166,8	−0,6
Essigsäure-γ-hexylester .	$CH_3CH_2CH_2CH(OCOCH_3)CH_2CH_3$	166,2	

1) Zander, A. **224**, 81 (1884).
2) Belohoubek, B. **9**, 924 (1876).
3) Wagner und Saytzeff, A. **175**, 351 (1875). — Nach der Dichteangabe von Grignard, C. **1901**, II, 623, berechnet sich V_M^0 zu der noch kleineren Zahl 105,0.
4) Soc. **99**, 45 (1911); **103**, 1923 (1913). — C. **1911**, I, 713; **1914**, I, 335.
5) Soc. **105**, 830, 2262 (1914). — C. **1914**, II, 308, 1432.

Der Ester des primären Alkohols hat den niedrigsten und der des sekundären Alkohols mit 2-ständigem Hydroxyl den höchsten Wert; die Essigester dieser Alkohole unterscheiden sich im Durchschnitt um 1,5 ccm. Die 3-Stellung bewirkt gegenüber der 2-Stellung bei den Essigestern eine Abnahme von etwa 0,6 ccm.

Der besondere Einfluß, welcher der 2-Stellung zukommt, muß eine tiefere und allgemeinere Ursache haben, denn er macht sich in den verschiedenartigsten Stoffklassen breit. Wir begegnen ihm bei den Glykolen, wo er sich aus allen Einflüssen der Stellungsisomerie unverkennbar heraushebt:

Glykole		V_M^{20}
Propylenglykol[1] . .	$CH_3CH(OH)CH_2(OH)$	72,3
Trimethylenglykol[1] .	$CH_2(OH)CH_2CH_2(OH)$	71,6
2,4-Pentandiol[2] . .	$CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$	107,8
2,3-Pentandiol[3] . .	$CH_3CH(OH)CH(OH)CH_2CH_3$	104,7
1,4-Pentandiol[4] . .	$CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2(OH)$	103,9
1,5-Pentandiol[5] . .	$CH_2(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	103,7

Das 2,4-Pentandiol, dessen beide Hydroxyle nur in 2-Stellungen sitzen, hat von den Isomeren das größte Molekularvolumen; wenn auch nur eines dieser Hydroxyle sich in einer anderen Stellung befindet, fällt der Wert erheblich ab.

Die Glykole geben zugleich Gelegenheit, Häufungserscheinungen zu untersuchen. Zwar sind sie selbst ungeeignet dazu, weil diejenigen mit

Aether von Glykolen		V_M^{20}
Dimethylacetal[6]	$CH_3CH(OCH_3)_2$	106,0
Aethylenglykolmethyläther[6]	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	104,4
Acetal[7]	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	143,2
Aethylenglykoläthyläther[8] .	$C_2H_5OCH_2CH_2OC_2H_5$	139,5

[1]) Zander, A. **214**, 154 (1882).
[2]) Poray-Coschitz, Ж. **35**, 1112 (1904). C. **1904**, I, 1327. — Zelinsky u. Ujedinow, J. pr. [2] **84**, 543 (1912).
[3]) Wagner u. Saytzeff, A. **179**, 308 (1875).
[4]) Philipow, J. pr. [2] **93**, 178 (1916).
[5]) Demjanow, Ж. **22**, 388 (1890).
[6]) Clarke, Soc. **101**, 1788 (1912).
[7]) Walden, Ph. Ch. **65**, 141 (1909).
[8]) Lippert, A. **276**, 172 (1893).

gehäuften Hydroxylen unbeständig sind und in Aldehyde und Ketone übergehen; bei ihren Aethern hingegen ist leicht festzustellen, daß analog wie bei den Halogeniden die Häufung das Molekularvolumen beträchtlich steigert.

§ 17. **Stellungsisomere Karbonylverbindungen.** Der Einteilung der Hydroxylverbindungen in primäre und sekundäre Alkohole entspricht bei karbonylhaltigen Stoffen die Unterscheidung in Aldehyde und Ketone. Wie dort der Hydroxylsauerstoff, so bestimmt hier der Karbonylsauerstoff das Auf und Ab des Molekularvolumens; leider sind aber, obwohl es sich um große Klassen wohlbekannter Verbindungen handelt, die Beobachtungen vielfach ganz unzuverlässig und zur Ableitung von Regelmäßigkeiten unbrauchbar. Vor allem sind bei den Aldehyden die Angaben widerspruchsvoll und zweifelhaft; sie beziehen sich in den meisten Fällen auf ein Material, das bereits mehr oder weniger stark polymerisiert oder oxydiert ist und daher zu kleine Werte des Molekularvolumens liefert. Soweit man die Verhältnisse bis jetzt übersehen kann, scheinen die Methylketone die Isomeren zu überragen und also wieder die 2-Stellungen bevorzugt zu sein.

Karbonylverbindungen		V_M^0
Propionaldehyd[1] . . .	CH_3CH_2CHO	69,3
Aceton[2]	CH_3COCH_3	71,5
Methyl-propylketon[3] .	$CH_3CH_2CH_2COCH_3$	104,3
Diäthylketon[3]	$CH_3CH_2COCH_2CH_3$	103,3
Methyl-butylketon[4] . .	$CH_3CH_2CH_2CH_2COCH_3$	120,7
Aethyl-propylketon[5] .	$CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_3$	120,1

Einer wichtigen, ausgeprägt hervortretenden Tatsache begegnen wir bei Verbindungen, die neben einem Karbonyl zugleich noch ein Hydroxyl enthalten. Je nach dem Ort dieser Gruppen haben wir es mit einem Oxyaldehyd oder einem Oxyketon oder aber mit einer völlig andersartigen Substanz, mit einer Karbonsäure, zu tun. Dieser tiefgreifende chemische Einfluß des Ortes spiegelt sich auch in der Raumerfüllung, denn die Säuren rücken von den Oxyaldehyden und -ketonen weit ab.

[1]) Walden, Ph. Ch. **55**, 220 (1906).
[2]) Timmermans, C. **1910**, II, 442.
[3]) Thorpe u. Jones, Soc. **63**, 273 (1893).
[4]) Erlenmeyer u. Wanklyn, A. **135**, 145 (1865).
[5]) Völker, B. **8**, 1019 (1875).

		V^0_M	Δ
Buttersäure	$CH_3CH_2CH_2CO(OH)$	90,1	11,5
Aldol[1]	$CH_3CH(OH)CH_2CHO$	78,6	
Valeriansäure	$CH_3CH_2CH_2CH_2CO(OH)$	106,7	7,0
Acetopropylalkohol[2] .	$CH_3COCH_2CH_2CH_2(OH)$	99,7	
Capronsäure	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CO(OH)$	122,9	6,9
Acetobutylalkohol[3] . .	$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2(OH)$	116,0	

Die Karbonsäure überragt nicht nur den Aldehyd, sondern auch das Keton um ein sehr großes Stück. Dieses höchst eigenartige Verhalten der Säuren hat seinen Ursprung weniger im Hydroxyl als vielmehr im Karbonyl und kann keineswegs durch den sauren Charakter der Substanz bedingt sein, denn die Ester, die doch sauren Hydroxylwasserstoff überhaupt nicht mehr beherbergen, tragen dieselbe Eigentümlichkeit zur Schau. Die Ester der Karbonsäuren haben ein viel größeres Molekularvolumen als die ihnen isomeren Aether von Oxyketonen.

Propionsäureäthylester[4]	$CH_3CH_2CO(OC_2H_5)$	111,9	5,1
Oxyaceton-äthyläther[5] .	$CH_3COCH_2(OC_2H_5)$	106,8	

Diese Verhältnisse offenbaren, daß von der auffällig hohen Vergrößerung der Raumerfüllung vorwiegend der Rest:

$$C{<}^{O}_{O}$$

betroffen wird. In ihm ist der gesamte Sauerstoffgehalt möglichst dicht an das nämliche Kohlenstoffatom herangebracht, und somit tritt uns in den Säuren und Estern aufs neue eine typische Häufungserscheinung entgegen.

Häufungserscheinungen sind auch in Säurechloriden anzunehmen und können sich folglich auch dann entwickeln, wenn ein Teil des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist. Im Propionylchlorid veranlaßt die Zusammenlagerung dieser beiden Elemente eine Steigerung des Molekularvolumens, welche die in Säuren und Estern bestehende erreicht oder sogar übertrifft.

---

[1] Würtz, J. **1872**, 449.

[2] Philipow, J. pr. [2] **93**, 176 (1916).

[3] Perkin, Soc. **51**, 717 (1887).

[4] Timmermans, C. **1910**, II, 442.

[5] Peratoner, G. **24**, II, 41 (1894). — Weitere Beispiele: Sommelet, A. ch. [8] **9**, 484 (1907).

Daß tatsächlich die Häufung der springende Punkt ist, ersehen wir außer aus dem viel niedrigeren Werte des Monochloracetons auch aus der noch kleineren Zahl für das Epichlorhydrin. In diesem Isomeren ist der Sauerstoff- und Chlorgehalt ganz auseinander gezogen und auf drei verschiedene Kohlenstoffatome verteilt, befindet sich also in einer Anordnung, die regelgemäß das Auftreten hoher Werte unterbindet.

		V_M^{20}	Δ
Propionylchlorid[1] .	CH_3CH_2COCl	87,5	7,7
Monochloraceton[2] .	CH_3COCH_2Cl	79,8	
Epichlorhydrin[1] .	CH_2CHCH_2Cl \O/	78,5	

Das Zusammenwirken von Sauerstoff und Chlor in den Säurechloriden beweist, daß *zur Erzielung von Häufungserscheinungen durchaus nicht erforderlich ist, daß die sich ansammelnden Substituenten alle von gleicher Natur sind.*

§ 18. **Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten.** Um die grundlegenden Hauptregeln aufzudecken und leitende Gesichtspunkte aufzufinden, haben wir im Vorangehenden nur Isomere mit normalen Kohlenstoffketten miteinander verglichen und dadurch erschwerende Verwicklungen, welche infolge der mannigfaltigen Verzweigungsmöglichkeiten der Ketten hinzukommen, ausgeschaltet und vermieden. Wir gehen nunmehr auf diese Verwicklungen ein, müssen aber zum voraus betonen, daß sie sich sehr verworren darbieten. Sie sind mitschuldig daran, daß der Eifer, mit welchem man lange Jahre hindurch das Molekularvolumen der Forschung unterwarf, allmählich erlahmte, und daß man unter dem Eindruck der Unentwirrbarkeit schließlich auf ein näheres Eindringen verzichtete. Dieser Standpunkt ist ungerechtfertigt, und wir werden im folgenden darlegen, daß bei geeigneter Sichtung des Materials Regelmäßigkeiten sich nirgends verleugnen, und daß die Beziehungen von derselben Art wie die bereits besprochenen sind. Im wesentlichen handelt es sich um Häufungserscheinungen von Alkoholradikalen, und viele der Störungen sind nur scheinbar und dadurch bedingt, daß das Methyl sich durchaus anders verhält wie die anderen Alkyle.

Zweigt an einer Kohlenstoffkette ein Methyl ab, so muß, damit überhaupt von einer Häufung dieses Alkyls geredet werden kann, der Verzweigungspunkt sich in dem vorletzten Kohlenstoffatom der Kette befinden. Das vorletzte Kohlenstoffatom entspricht der 2-Stellung, und nun rückt der besondere Einfluß dieser Stellung, den wir schon bei den Halo-

[1]) Walden, Ph. Ch. **55**, 222, 231 (1906).
[2]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 955.

gen- und Sauerstoffverbindungen konstatierten, plötzlich in ein neues und helles Licht. Ebenso wie die ungemischte oder gemischte Häufung von Sauerstoff und Chlor das Molekularvolumen stark erhöht, steigert auch die mit Methyl gemischte Häufung dieser Elemente. Das Methyl ist das einzige Alkoholradikal, das zu ausgeprägten Häufungserscheinungen fähig ist. Die höheren Alkyle sind kaum oder gar nicht mehr dazu geeignet, und die Regel über die Besonderheit der 2-Stellung erklärt sich so als einfacher Spezialfall der Häufungsregel.

An die Spitze aller weiteren Betrachtungen ist hiernach der Satz zu stellen: *Von allen Alkoholradikalen vermag nur das Methyl ausgeprägte Häufungserscheinungen zu bewirken.* Ansammlungen von Methyl an ein und demselben Kohlenstoffatom erzeugen die Radikale Isopropyl $CH(CH_3)_2$ und Tertiärbutyl $C(CH_3)_3$, die somit berufen sind, das Molekularvolumen erheblich über den normalen Wert hinaus zu steigern. Für Atome oder Gruppen, die wie die Halogene oder das Methyl Häufungserscheinungen hervorzurufen vermögen, schlage ich die Bezeichnung *Eurogen* vor (abgeleitet von τὸ εὖρος, Breite, Weite, und γεννάω, ich erzeuge); die Häufungserscheinung selbst ist dann *Eurogenie* zu benennen.

Die eurogenen Einflüsse des Methyls treten am klarsten an gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen hervor. Die ersten Homologen, über welche sie verratendes Material vorliegt, sind die Pentane[1]):

Pentane		V_M^0	V_M^{20}
Pentan . . .	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	111,8	115,2
Isopentan . .	$CH_3CH_2CH<^{CH_3}_{CH_3}$	112,8	116,4

Die Verästelung der Kohlenstoffkette in zwei Methyle vergrößert hier das Molekularvolumen um etwa 1 ccm. Weitere und ausführlichere Einzelheiten über die Häufung und Sonderart des Methyls lassen sich an den Hexanen ablesen, bei denen das Molekularvolumen für sämtliche fünf Isomere bekannt ist (siehe Tabelle auf S. 39 oben).

Die drei obersten Substanzen zeigen, daß mit zunehmender Ansammlung von Methyl am nämlichen Kohlenstoffatom ein Wachsen der Werte Hand in Hand geht. Die Erhöhungen sind aber kleiner als bei den Häufungen von Sauerstoff und Chlor, und die Verästelung in sogar drei Methyle steigert nur um 2,3 ccm. Die unterste Substanz enthält gehäufte Aethyle und lehrt, daß eine solche Häufung, selbst wenn ein Methyl daran teilnimmt, das Molekularvolumen nicht vergrößert, es viel-

[1]) Young u. Thomas, Soc. 71, 440 (1897). — Batschinski, Ph. Ch. 84, 659 (1913). — Timmermans, C. 1912, II, 472.

Hexane		V_M^{20}
Hexan[1]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	130,5
Dimethylpropylmethan[2]	$CH_3CH_2CH_2CH{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	131,1
Trimethyläthylmethan[3]	$CH_3CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$	132,8
Di-isopropyl[4]	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}{>}CHCH{<}\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	130,2
Methyldiäthylmethan[5] .	$CH_3CH_2\underset{CH_3}{CH}CH_2CH_3$	129,1

mehr herabdrückt und zwar noch beträchtlich unter das der normalen Verbindung. Wir können diesen Befund auch dahin deuten, daß in 3-Stellung, ganz im Gegensatz zur 2-Stellung, vom Methyl eine störende Wirkung ausgeht.

Besondere Beachtung verdient das Diisopropyl, das trotz zweier Verzweigungspunkte und trotz der Gegenwart zweier Isopropyle kein höheres Molekularvolumen aufweist als das normale Hexan. Außer der benützten älteren Dichteangabe liegt eine neuere[6]) vor, die für V_M^{20} die etwas größere Zahl 130,7 ergibt, welche allerdings den Wert des normalen Hexans etwas übersteigt, aber so wenig, daß der Unterschied unsicher ist. Auf jeden Fall ist im Diisopropyl der Häufungseinfluß des Methyls durch irgend einen anderen Einfluß vernichtet. Man kann zeigen, daß für diesen anderen Einfluß die unmittelbare Nachbarschaft der beiden Verzweigungspunkte verantwortlich ist.

Die höheren Homologen gewähren, weil bei ihnen die beiden Verzweigungspunkte in wechselnde Entfernungen gebracht werden können, besseren Einblick in diese Verhältnisse. Wir wollen als Beispiel die Octane wählen, von welchen viele von L. Clarke[7]), der ihre Dichte für 15° ermittelte, auf neuen modernen Wegen gewonnen worden sind. Obwohl die Verzweigungsmöglichkeiten sich vielseitiger und die Beziehungen sich verwickelter als bei den Hexanen gestalten, so heben sich

[1]) Brühl, B. **27**, 1066 (1894). — v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. **83**, 431 (1913).
[2]) Kishner, ж. **43**, 595 (1911). C. **1911**, II, 364.
[3]) Kishner, ж. **47**, 1111 (1915). C. **1916**, I, 1053. — Fomin u. Sochanski, B. **46**, 244 (1913).
[4]) Young, Proc. Roy. Dubl. Soc. **12**, 374 (1910). — Batschinski, Ph. Ch. **84**, 659 (1913).
[5]) Kishner, ж. **45**, 973 (1913). C. **1913**, II, 2132.
[6]) Kishner u. Chonin, ж. **45**, 1770 (1913). C. **1914**, I, 1496.
[7]) Am. Soc. **33**, 520 (1911); **34**, 674 (1912). — Clarke u. Jones, Am. Soc. **34**, 170 (1912).

die Grundregeln immer noch in voller Deutlichkeit ab. Dasselbe gilt übrigens auch für die Heptane, Nonane und Decane, nur daß bei diesen nicht so mannigfaltige Isomere bekannt und daher nicht so übersichtliche Betrachtungen möglich sind.

Octane		V_M^{15}	Kp_{760}
Octan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	161,7	124,7
2-Methylheptan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ CH_3	162,5	116,0
3-Methylheptan	$CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_3$ CH_3	159,5	117,6
4-Methylheptan	$CH_3CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH_3$ CH_3	158,4	118,0
2,3-Dimethylhexan	$CH_3CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 \quad CH_3$	157,7	114,0
2,4-Dimethylhexan	$CH_3CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 \quad CH_3$	161,4	109,9
2,5-Dimethylhexan	$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ $CH_3 \quad CH_3$	163,5	108,3
3,4-Dimethylhexan	$CH_3CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2CH_3$ $CH_3 \quad CH_3$	157,2	116,5
3-Aethylhexan	$CH_3CH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH_3$ CH_2 CH_3	159,3	118,7
2-Methyl-3-äthylpentan . .	$CH_3CH_2 \cdot CH \cdot CH<^{CH_3}_{CH_3}$ CH_2 CH_3	161,3	114

Die vier obersten Substanzen beleuchten ganz hervorstechend die Eigenart des Methyls; während es in 2-Stellung erhöht, erniedrigt es um so mehr, je weiter es von diesem Platze abrückt. Das 2-Methylheptan ist die einzige von diesen vier Substanzen, in welcher sich das Methyl häuft; diese Verbindung hat infolgedessen das höhere Molekularvolumen, und die drei anderen fallen zum Teil sogar bedeutend gegen sie ab. Ferner ersehen wir aus diesen vier Isomeren und überdies aus dem 3-Aethylhexan, daß weder das Aethyl, noch das Propyl, noch das Butyl zu ähnlichen Häufungserscheinungen taugt, und daß Häufungen dieser Radikale geradezu umgekehrt das Molekularvolumen zum Sinken bringen.

Die fünf übrigen Octane enthalten zwei Verzweigungspunkte, und abgesehen vom letzten haben jene von ihnen, bei welchen diese Punkte einander unmittelbar benachbart sind, die kleinsten Werte. Das größte

Molekularvolumen stellt sich beim 2,5-Dimethylhexan ein, also bei größter Entfernung der Verzweigungspunkte. Diese Substanz hat von allen aufgezählten ohnehin den größten Wert und zeigt damit, daß einander nicht benachbarte, endständige Methylhäufungen besonders wirkungsvoll sind.

Auffällig ist der stark erniedrigte Wert des 2,3-Dimethylhexans, denn im Hinblick auf die in dieser Substanz vorhandene Methylhäufung wäre zunächst eher eine Steigerung zu erwarten. Man könnte vermuten, daß die starke Depression, die das Methyl in 3-Stellung auszuüben vermag, die Ursache der Störung sei und den Häufungseinfluß überwiege. Gegen die Zulänglichkeit dieser Deutung spricht, daß das 2,4-Dimethylhexan, das doch ebenfalls ein Methyl in 3-Stellung trägt und die gleiche Methylhäufung beherbergt, keiner Depression mehr unterliegt und einen fast normalen Wert liefert. Erinnern wir uns an das Diisopropyl, bei dem selbst verdoppelte Methylhäufungen unwirksam bleiben und eine wahre 3-Stellung gar nicht vorhanden ist, so drängt sich die Ansicht auf, daß die Gegenwart von Methyl an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen das ungünstige Moment bilden muß. Diese Ansicht wird vom 3,4-Dimethylhexan, das von allen aufgezählten Octanen weitaus den niedrigsten Wert hat, vorzüglich bestätigt. Ferner harmoniert damit das 2-Methyl-3-äthylpentan, das trotz unmittelbarer Nachbarschaft zweier Verzweigungspunkte und trotz der Teilnahme von zwei Aethylen an der Häufung, noch lange nicht das niedrigste Molekularvolumen, ja sogar einen beinahe normalen Wert aufweist. Offenbar wird hier der schädliche Einfluß der Aethylhäufung durch den günstigen der Methylhäufung aufgewogen, und die Nachbarschaft der Häufungen stört nur wenig, weil das Methyl nicht in beiden Häufungen vorkommt. Wir können somit den Satz formulieren: *Abzweigungen von Methyl an zwei einander unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen erniedrigen das Molekularvolumen.*

§ 19. **Halogenderivate mit verzweigten Ketten.** In den Derivaten der Kohlenwasserstoffe sind neue Verwicklungen zu erwarten, da sich die Einflüsse der Substituenten und die der Verzweigungen kombinieren. Im großen ganzen begegnen wir denselben Regelmäßigkeiten, und hauptsächlich sind es wieder Häufungserscheinungen, die sich in den Vordergrund drängen. Bei den Halogenderivaten, auf welche zunächst eingegangen sei, ist dies leicht begreiflich, weil die Fähigkeit, Häufungserscheinungen zu erregen, nicht nur dem Methyl, sondern auch dem Substituenten innewohnt. Den führenden und allgemeiner umfassenden Gesichtspunkt verschafft uns aber erst die wichtige Erkenntnis, daß *ebenso auch dann, wenn ganz ungleiche Eurogene am nämlichen Kohlenstoffatome haften, Häufungserscheinungen auftreten.* Der Nachweis, daß Halogenatome in 2-Stellung das Molekularvolumen steigern, ist der Vorbote dieser Erkenntnis.

Um in diese Beziehungen tiefer einzudringen, betrachten wir Monohalogenderivate von verschiedenartig verzweigten Kohlenwasserstoffen, beschränken uns jedoch auf die Chloride, da die Bromide und Jodide sich analog verhalten. Die einfachsten Beispiele sind die **Chlorbutane**.

Chlorbutane		V_M^{20}
Norm. Butylchlorid[1] .	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	104,7
Isobutylchlorid[2] . . .	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CHCH_2Cl$	105,5
Tertiärbutylchlorid[2]) .	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\!>CCl$	110,1

Die Verästelung zum Isoradikal bedingt einen Zuwachs von 0,8 ccm, also von derselben Größenordnung wie bei Kohlenwasserstoffen. Die Zergliederung zum Tertiärbutyl hingegen bewirkt den gewaltigen Anstieg um 5,4 ccm, der seinesgleichen bei Kohlenwasserstoffen nicht hat und auf einem diesen noch fremden Faktor beruht. Dieser Faktor ist der Umstand, daß zusammen mit den drei Methylgruppen am nämlichen Kohlenstoffatom Halogen sitzt, das dadurch in die Lage versetzt wird, an der Häufungserscheinung teilzunehmen und sie zu verstärken.

Daß es sich hier um einen Fall gemischter Häufung handelt, wird von den **Chlorpentanen** bestätigt, bei denen die tertiäre Verbindung

Chlorpentane		V_M^0	V_M^{20}
Norm. Amylchlorid[1])	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	118,7	121,4
Isoamylchlorid[3])	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH \cdot CH_2CH_2Cl$	119,4	
2,2-Dimethyl-3-chlorpropan[4]) . .	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\!>C \cdot CH_2Cl$	121,2	
2-Chlorpentan[5])	$CH_3CH_2CH_2 \cdot CH<\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}$		122,4
Dimethyläthylkarbinol-chlorid[6]) .	$CH_3CH_2 \cdot C\!\!\!<\begin{matrix}Cl\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$		123,2

[1]) Karvonen, C. **1912**, II, 1266.
[2]) Perkin, J. pr. [2] **31**, 493 (1885).
[3]) Balbiano, J. **1876**, 348.
[4]) Tissier, A. ch. [6] **29**, 358 (1893).
[5]) Przewalsky, ж. **41**, 464 (1909). C. **1909**, II, 794.
[6]) Perkin, J. pr. [2] **31**, 494 (1885).

aus strukturellen Gründen einer solchen Mischung einen Riegel vorschiebt, und infolgedessen einen wieder auf die gewöhnliche Höhe ermäßigten Anstieg aufweist (siehe Tabelle auf S. 42 unten).

Dieser Anstieg beträgt nur noch 2,5 ccm. Der Einfluß der gemischten Häufung geht aus der ersten und den beiden letzten Substanzen hervor, bei welchen sowohl die erste als auch die zweite Ankettung von Methyl an das das Chlor tragende Kohlenstoffatom das Molekularvolumen steigert.

Bei den Chlorderivaten höhermolekularer Kohlenwasserstoffe sind die Verhältnisse weniger durchsichtig, denn nun machen sich noch andere Einflüsse, die aber von der gleichen Art wie bei den Kohlenwasserstoffen selbst sind, mehr und mehr breit. Zur Kennzeichnung seien Chlorhexane angeführt:

Chlorhexane		V_M^{20}
Norm. Hexylchlorid[1]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$	137,7
2-Chlorhexan[2]	$CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdot CH{<}^{Cl}_{CH_3}$	138,6
Dimethyl-propyl-chlormethan[3] . .	$CH_3CH_2CH_2 \cdot C(Cl)(CH_3)(CH_3)$	139,7
Dimethyl-isopropyl-chlormethan[4] .	${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH \cdot C(Cl)(CH_3)(CH_3)$	137,7
Methyl-tertiärbutyl-chlormethan[5] .	$(CH_3)_3{>}C \cdot CH{<}^{Cl}_{CH_3}$	137,1
Methyl-diäthyl-chlormethan[3] . .	$CH_3CH_2 \cdot C(Cl)(CH_3) \cdot CH_2CH_3$	136,4

Wie die drei ersten Substanzen dartun, bewirkt die Häufung von Methyl mit Chlor wieder den regelrechten Anstieg der Werte. Die letzte Substanz, die weitaus die kleinste Zahl liefert, beleuchtet die starke Hemmung der Aethylhäufungen. Die vierte und fünfte Substanz enthalten zwei Häufungszentren, die benachbart sind und Methyl tragen, und dieser Umstand genügt, um ein Anwachsen der Werte zu verhindern.

§ 20. **Alkohole mit verzweigten Ketten.** Ein weites Feld zur Prüfung der Häufungsregeln bietet die große Klasse der Alkohole dar,

[1]) Karvonen, C. **1912**, II, 1266.
[2]) Zelinsky und Przewalsky, ж. **40**, 1105 (1908). C. **1908**, II, 1855.
[3]) Schreiner, J. pr. [2] **82**, 292 (1910).
[4]) Pawlow, A. **196**, 125 (1879).
[5]) Friedel und Silva, C. r. **76**, 228 (1873).

die in neuerer Zeit namentlich infolge der leichteren Zugänglichkeit auf dem Wege der Grignard-Synthesen vielfache Bereicherungen erfahren hat. Die Fähigkeit des Sauerstoffs, Häufungserscheinungen zu erregen, bricht sich im Hydroxyl deutlich Bahn, obwohl sie, da Verbindungen mit mehr als einem einzigen Hydroxyl am nämlichen Kohlenstoffatom im allgemeinen unbeständig sind, nicht unmittelbar nachgewiesen werden kann. Der Nachweis stützt sich auf das Verhalten der mit Methyl gemischten Häufungen.

Solange es sich um Verbindungen mit nur einem einzigen Häufungszentrum handelt, dem kein zweites ins Gehege kommt, sind die Verhältnisse leicht zu überblicken. Der einfachste Fall liegt im Isopropylalkohol vor, in dem sich zwei Methyle und ein Hydroxyl häufen, und der darum ein um nahezu 2 ccm größeres Molekularvolumen hat als sein normales Isomeres, das frei von Häufungen ist (vgl. Seite 32). Ebenso durchsichtig ist die Sachlage bei den Butylalkoholen:

Butylalkohole		V_M^{20}
Norm. Butylalkohol[1] .	$HOCH_2CH_2CH_2CH_3$	91,6
Isobutylalkohol[2])[3] . .	$HOCH_2 \cdot CH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	92,4
Tert. Butylalkohol[3] . .	$HO \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$	94,3

Der Uebergang vom normalen zum Isobutylalkohol ist mit der Verzweigung zu einem endständigen Isopropyl verknüpft, welche eine Erhöhung um 0,8 ccm, also um einen ähnlichen Betrag wie in Kohlenwasserstoffen verursacht. Im tertiären Butylalkohol ist das Kohlenstoffskelett vollständig in Methyle vergabelt, die sich zusammen mit dem Hydroxyl um das gleiche Häufungszentrum scharen und den viel größeren Anstieg von 2,7 ccm bedingen. Von allen Alkoholen mit nur einem einzigen Häufungszentrum zeigt der tertiäre Butylalkohol, da bei ihm die Häufungserscheinungen den günstigsten Boden haben, den größten Anstieg. So groß wie bei den Chlorbutanen ist der Anstieg hier nicht; er beträgt nur etwa die Hälfte und verrät damit, daß das Hydroxyl ein viel schwächeres Eurogen ist als das Chlor und die anderen Halogene.

Wie bei den Kohlenwasserstoffen, so ist auch bei den Alkoholen die Abzweigung von Methyl je nach dem Ort des Gabelpunktes von wechselndem Einfluß, nur daß als neues verwickelndes Moment die Gegenwart

[1]) Zander, A. **224**, 79 (1884).
[2]) Pierre und Puchot, A. ch. [4] **22**, 306 (1871).
[3]) Doroszewski, ж. **43**, 66 (1911). C. **1911**, I, 1408.

des Hydroxyls hinzutritt. Wir betrachten Amyl- und Hexylalkohole und lassen das abgegabelte Methyl die ganze Kohlenstoffkette entlang laufen. In der mit Δ überschriebenen Spalte befinden sich die Unterschiede, um welche das Molekularvolumen des betreffenden verzweigten Alkohols von dem des normalen primären Isomeren abweicht.

Amylalkohole		V_M^{20}	Δ
Norm. Amylalkohol[1]	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CH_3$	108,2	
Isoamylalkohol[2]	$HOCH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ CH_3	108,7	+ 0,5
2-Methyl-butylalkohol[3] . . .	$HOCH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_3$ CH_3	107,7	− 0,5
Methyl-propyl-karbinol[4] . .	$HO \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH_3$ CH_3	108,8	+ 0,6

Hexylalkohole		V_M^{20}	Δ
Norm. Hexylalkohol[1] . . .	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot CH_3$	124,8	
Isohexylalkohol[5]	$HOCH_2CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ CH_3	125,2	+ 0,4
3-Methyl-amylalkohol[6] . . .	$HOCH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_3$ CH_3	124,5	− 0,3
2-Methyl-amylalkohol[7] . . .	$HOCH_2 \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH_3$ CH_3	123,6	− 1,2
Methyl-butylkarbinol[4] . . .	$HO \cdot CH \cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$ CH_3	125,3	+ 0,5
2,3-Dimethyl-butylalkohol[8] . .	$HOCH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ CH_3 CH_3	123,0	− 1,8

Von diesen Verbindungen haben, wie die Häufungsregeln voraussehen, jene die größten Werte, bei welchen sich das abgezweigte Methyl in eine endständige Häufung begibt, sei es in eine solche mit einem zweiten

[1]) Zander, A. 224, 80, 82 (1884).
[2]) Brühl, A. 203, 23 (1880).
[3]) Thorpe u. Jones, Soc. 63, 282 (1893).
[4]) Pickard u. Kenyon, Soc. 99, 45 (1911).
[5]) Longinow, ж. 47, 1132 (1915). C. 1916, I, 1054.
[6]) Ipatiew, B. 45, 3220 (1912).
[7]) Przewalski, ж. 41, 464 (1909). C. 1909, II, 794.
[8]) Gorski, ж. 45, 168 (1913). C. 1913, I, 2022.

Methyl, sei es in eine solche mit dem Hydroxyl. In allen mittleren Stellungen wirkt das abgezweigte Methyl gerade umgekehrt und übt einen erniedrigenden Einfluß aus, der beweist, daß ebensowenig wie die höheren Alkyle auch kein Oxyalkyl zu ausgeprägten Häufungserscheinungen taugt.

Ein Tiefstand wird im 2,3-Dimethyl-butylalkohol, also in demjenigen Isomeren erreicht, das zwei Methyle und zwar an benachbarten Kohlenstoffatomen abzweigt. Wie in Kohlenwasserstoffen gewinnt auch hier die Störung, die von unmittelbar nebeneinander befindlichen Verzweigungspunkten ausgeht, die Oberhand. Störungen ähnlichen Ursprungs bilden sich noch auf andere Art aus. In vielen Alkoholen spielt der Karbinolkohlenstoff, ohne ein Verzweigungspunkt zu sein, in bezug auf das Molekularvolumen die gleiche Rolle wie ein solcher, und dies ist leicht verständlich, weil ein Häufungszentrum in fast der gleichen Weise wirkt, ob an ihm Methyl oder Hydroxyl haftet. Sobald der Karbinolkohlenstoff ein zweites Alkyl trägt, kann er mit einem echten Verzweigungspunkt wetteifern; eine Auffassung, die sich auch darin bewahrheitet, daß die Nachbarschaft eines echten Verzweigungspunktes nun starke Störungen auszulösen vermag. Da ja jeder Verzweigungspunkt ein Häufungszentrum darstellt, können wir jetzt folgende allgemeine Verzweigungsregel aussprechen: *Sitzen Methylgruppen an zwei einander unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen, die Häufungszentren sind, so erniedrigt sich das Molekularvolumen.*

Zur Beglaubigung dieses Satzes sei die Liste der Amyl- und Hexylalkohole durch Aufzählung von weiteren Isomeren ergänzt:

Amylalkohole		V_M^{20}	Δ
Methyl-propylkarbinol[1] .	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>CH\cdot CH_2CH_2CH_3$	108,8	+ 0,6
Dimethyl-äthylkarbinol[2] .	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\HO\end{matrix}>C\cdot CH_2CH_3$	108,9	+ 0,7
Methyl-isopropylkarbinol[1]	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}>CH\cdot CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	107,7	− 0,5

Das Methylpropylkarbinol, welches noch keinen Verzweigungspunkt enthält, und das Dimethyläthylkarbinol, bei welchem er im Karbinolkohlenstoff ruht, bringen noch nichts anderes als die steigernde Wirkung der mit Hydroxyl gemischten Methylhäufung zum Ausdruck. Das Methylisopropylkarbinol dagegen, dessen Karbinolkohlenstoff einen Verzweigungspunkt unmittelbar in seiner Flanke stehen hat, ergibt ein ziemlich kleineres

[1] Pickard u. Kenyon, Soc. **99**, 45 (1911); **101**, 620 (1912).
[2] Perkin, J. pr. [2] **31**, 150 (1885).

Molekularvolumen, und sein Wert sinkt, trotzdem nur Methylvergabelungen vorhanden sind, sogar unter den des primären normalen Isomeren herab. Diese merkwürdige Erniedrigung hat ihre volle Analogie in jener des Diisopropyls.

Eine vielseitigere Einsicht ermöglichen die Hexylalkohole, von welchen zunächst die sekundären mit 2-ständigem Hydroxyl vorgeführt seien:

Hexylalkohole		V_M^{20}	Δ
Methyl-butylkarbinol[1] . . .	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>CH \cdot CH_2CH_2CH_2CH_3$	125,3	+ 0,5
Methyl-isobutylkarbinol[1] . .	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>CH \cdot CH_2 \cdot CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	126,5	+ 1,7
Methyl-tertiärbutylkarbinol[1] .	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>CH \cdot C\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$	124,6	− 0,2
Methyl-β-butylkarbinol[2] . . .	$\begin{matrix}CH_3\\HO\end{matrix}\!>CH \cdot C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix}$	123,2	− 1,6

Die erste dieser Substanzen zeigt gegenüber dem normalen primären Hexylalkohol den gewöhnlichen Anstieg; die zweite birgt am hydroxylfreien Ende überdies eine Methylhäufung und trägt daher einen größeren Anstieg zur Schau. Während bei ihr das Zentrum der Methylhäufung sich vom Karbinolkohlenstoff fernhält, rückt es im Methyltertiärbutylkarbinol auf unmittelbare Nachbarschaft heran, so daß nun trotz der Vergabelung in sogar drei Methyle beide im Molekül vorhandenen Häufungen zur Wirkungslosigkeit verurteilt sind und das Molekularvolumen plötzlich steil abfällt. Wir haben den seltenen, jedoch vorauszusehenden Fall, daß das Tertiärbutyl, obwohl es endständig verkettet ist, sein Vermögen, das Molekularvolumen kräftig zu steigern, völlig eingebüßt hat. Auch die vierte Substanz ist von Interesse. Sie unterschreitet weitaus die anderen, und dies stimmt gut damit überein, daß bei ihr einerseits die Verzweigung nicht in einer Ausgabelung in Methyl besteht, und daß andererseits Methyl sowohl am Verzweigungspunkt als auch an dem ihm benachbarten Karbinolkohlenstoff sitzt. Beide Momente, von denen schon jedes für sich Erhöhungen untergräbt, üben hier vereint ihren hemmenden Einfluß aus.

Weitere Einzelheiten bieten sich an den übrigen Hexylalkoholen dar (siehe Tabelle auf S. 48).

Die letzte Substanz bestätigt die Unbrauchbarkeit des Aethyls zu Häufungserscheinungen, und die anderen sprechen dasselbe für Propyl

[1]) Pickard u. Kenyon, Soc. **99**, 45 (1911); **105**, 1115 (1914). C. **1911**, I, 715; **1914**, II, 315.

[2]) Wislicenus, A. **219**, 309 (1883).

Hexylalkohole		V_M^{20}	Δ
Aethyl-propyl-karbinol[1] . . .	$HO \cdot C<^{CH_2CH_3}_{CH_2CH_2CH_3}$	124,4	− 0,4
Aethyl-isopropyl-karbinol[1] . .	$HO \cdot C<^{CH_2CH_3}_{CH<^{CH_3}_{CH_3}}$	123,9	− 0,9
Dimethyl-isopropyl-karbinol[2] .	$HO \cdot C \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ CH<^{CH_3}_{CH_3} \end{cases}$	124,5	− 0,3
Methyl-diäthyl-karbinol[3] . .	$HO \cdot C \begin{cases} CH_3 \\ CH_2CH_3 \\ CH_2CH_3 \end{cases}$	124,1	− 0,7

und Isopropyl aus. Das Isopropyl wird darum wirkungslos, weil sein Verzweigungspunkt dem als ein Häufungszentrum funktionierenden Karbinolkohlenstoff benachbart ist, und in diesem Umstand scheint eine so stark schwächende Ursache zu liegen, daß das Molekularvolumen des Aethyl-isopropyl-karbinols noch unter das des Aethyl-normalpropyl-karbinols heruntergeht. Offenbar ahmt wieder das Hydroxyl das Methyl nach und vermag so gemäß der Verzweigungsregel die starken Erniedrigungen zu veranlassen. — Im Dimethylisopropylkarbinol erlangt die Häufung am Karbinolkohlenstoff, da sich zum Hydroxyl zwei Methyle hinzugesellen, ein gewisses Uebergewicht über das angekettete Isopropyl, und das Molekularvolumen steigt infolgedessen gegenüber dem Aethylisopropylkarbinol wieder aufwärts.

Die höher homologen Alkohole befolgen, soweit das bis jetzt bekannte Material ein Urteil gestattet, die gleichen Regeln, zu deren tieferen und zahlenmäßigen Erfassung aber vorläufig die Genauigkeit der meisten Dichteangaben leider nicht ausreicht.

§ 21. **Säureester mit verzweigten Ketten.** Das Isopropyl und das Tertiärbutyl sind Atomgruppen, welche nur so lange bedingungslos Häufungserscheinungen hervorrufen, als ihnen kein zweites Häufungszentrum in die Flanke rückt. Sie sind daher zur wirksamen Teilnahme an neuen Häufungen sehr oft nicht mehr geeignet und unter Umständen sogar ein Hemmschuh. Nicht alle Atomgruppen, in denen Häufungserscheinungen ausgelöst sind, verhalten sich in dieser Weise. Das Karboxyl und seine verschiedenen Abarten vermögen, obwohl die in ihnen vorhandene Häufung äußerst wirksam ist[4]), dennoch überall erfolgreich an

[1]) Pickard u. Kenyon, Soc. **101**, 620 (1912).
[2]) Kishner u. Chonin, ж. **45**, 1770 (1913). C. **1914**, I, 1497.
[3]) Reformatzky, J. pr. [2] **36**, 340 (1887).
[4]) Vergl. § 17, S. 35.

euen Häufungen teilzunehmen. *Für die Fähigkeit einer Atomgruppe, urch Teilnahme an einer Häufung das Molekularvolumen zu steigern, ildet sonach der bloße Umstand, daß in der Gruppe selbst schon Häuungserscheinungen bestehen, keinen Hinderungsgrund.*

Derartige Häufungserscheinungen zweiter Ordnung gedeihen in Karonsäuren und deren Estern, wenn sich ihre Kohlenstoffkette in Karboxyl nd Methyl ausgabelt. Die Regelmäßigkeiten treten bei den Säuren aus wei Ursachen weniger scharf als bei den Estern hervor; einmal ist das Material häufig von geringerem Reinheitsgrad[1]), und ferner ist es vor llem bedeutend lückenhafter. Viele Karbonsäuren sind feste Körper und allen daher aus dem Vergleich heraus, und daran ändert auch die Wahl iner erhöhten Vergleichstemperatur nur wenig, da sie sich in geschmolenem Zustande, viele z. B. unter Kohlensäureabspaltung, leicht zersetzen. Unter den Estern ist der flüssige Aggregatzustand verbreiteter, und weil darum bei ihnen reichhaltigeres Material vorliegt, seien nur sie besprochen.

Wir behandeln zunächst die Aethylester und unterziehen das in hnen vorhandene Säureradikal verschiedenen strukturellen Wandlungen. Als Eurogen ist hier das Karbäthoxyl $COOC_2H_5$ aufzufassen, und daß diese Gruppe, obgleich ihr eigenes Volumen schon übermäßig groß ist, dennoch zu weiteren Volumvergrößerungen verhelfen kann, lehren folgende Monokarbonsäureester.

Aethylester von Monokarbonsäuren		V_M^{20}
Buttersäureester[2])	$CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5$	132,3
Isobuttersäureester[3])	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH \cdot COOC_2H_5$	133,5
Valeriansäureester[4])	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$	148,9
Isovaleriansäureester[2])	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH \cdot CH_2COOC_2H_5$	150,3
Methyl-äthyl-essigsäureester[5])	$CH_3CH_2 \cdot CH{<}\frac{CH_3}{COOC_2H_5}$	150,0
Trimethyl-essigsäureester[6])	$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{<}\frac{CH_3}{COOC_2H_5}$	152,5

Der Isovaleriansäureester gibt noch nichts Neues kund und verrät nur, daß wie auch sonst reine Methylhäufungen die Werte erhöhen. Die

[1]) Z. B. infolge eines schwer völlig zu beseitigenden Wassergehalts.
[2]) v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. **83**, 430 (1913).
[3]) Elsässer, A. **218**, 333 (1883).
[4]) Gartenmeister, A. **233**, 273 (1886).
[5]) Gartenmeister, Ph. Ch. **6**, 531 (1890).
[6]) Friedel, nach Butlerow, A. **173**, 372 (1874).

übrigen verzweigten Ester hingegen verdanken ihre Erhöhung einer mit Karbäthoxyl gemischten Methylhäufung und beweisen klar, daß Methyle, die an dem einen von zwei einander unmittelbar benachbarten Häufungszentren sitzen, durchaus keine Störung verursachen, wenn das andere einem Karbäthoxyl angehört. Die Steigerungen, die das Karbäthoxyl veranlaßt, sind ganz beträchtlich und werden noch viel stärker, wenn die Gruppe an der Häufung sich zweimal beteiligt.

Aethylester von Dikarbonsäuren		V_M^{20}
Bernsteinsäureester[1] . . .	$C_2H_5OOCCH_2CH_2COOC_2H_5$	167,4
Isobernsteinsäureester[1] . .	$CH_3\cdot CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$	171,5
Glutarsäureester[2]	$C_2H_5OOCCH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$	184,0
Methylbernsteinsäureester[1]	$C_2H_5OOCCH_2\cdot CH<^{CH_3}_{COOC_2H_5}$	185,7
Aethylmalonsäureester[1] . .	$CH_3CH_2\cdot CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$	187,0
Dimethylmalonsäureester[1] .	$^{CH_3}_{CH_3}>C<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$	189,0

Diesen größeren Steigerungen können wir entnehmen, daß das Karbäthoxyl wesentlich kräftigere Häufungserscheinungen bewirkt als das Methyl. Die anderen Karbalkoxyle verhalten sich ähnlich; nur tauchen bei ihnen insofern neue Gesichtspunkte auf, als auch die in ihnen selbst vorhandenen Häufungen und Verzweigungen zu maßgebenden Faktoren werden. Als Belege seien die Essigsäureester von Butylalkoholen genannt.

Essigsäureester		V_M^{20}
Essigsäure-butylester[3] .	$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	131,8
Essigsäure-isobutylester[4]	$CH_3COOCH_2\cdot CH<^{CH_3}_{CH_3}$	133,3
Essigsäure-β-butylester[5]	$^{CH_3COO}_{CH_3}>CH\cdot CH_2CH_3$	133,2

Man hat hierin einfache Häufungserscheinungen zu erblicken, als deren wirksames Eurogen sich neben dem Methyl der Essigsäurerest CH_3COO

[1]) Perkin, J. pr. [2] **32**, 556 (1885).
[2]) Perkin, Soc. **53**, 567 (1888).
[3]) Gartenmeister, A. **233**, 259 (1886).
[4]) v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. **83**, 431 (1913).
[5]) Pickard u. Kenyon, Soc. **105**, 830 (1914). C. **1914**, II, 308.

entpuppt. Ist sowohl das Säure- als auch das Alkoholradikal der Ester verzweigt, so drückt sich dies unter geeigneten Bedingungen durch auffallend hohe Anstiege des Molekularvolumens aus. Zur Charakterisierung mögen einige Valeriansäure-amylester dienen:

Valeriansäureamylester		V_M^0
Valeriansäure-normalamyl-ester[1]	$CH_3CH_2CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	195,5
Isovaleriansäure-isoamyl-ester[2]	$(CH_3)_2{>}CH \cdot CH_2COOCH_2CH_2 \cdot CH{<}(CH_3)_2$	197,0
Isovaleriansäure-dimethylpropylester[3]	$(CH_3)_2{>}CH \cdot CH_2COO \cdot C(CH_3)_2(CH_2CH_3)$	197,3
Trimethylessigsäure-trimethyläthylester[4]	$(CH_3)_3C \cdot COOCH_2 \cdot C(CH_3)_3$	200,1

Hervorragendes Interesse beansprucht die letzte Substanz, denn bei ihr ist in beiden Radikalen die Kohlenstoffkette bis zum Maximum in endständige Methyle vergabelt und dementsprechend auch das Molekularvolumen gewaltig in die Höhe geschossen. Sie ist ein beredtes Beispiel für die unter gewissen Voraussetzungen hohe Wirksamkeit des Tertiärbutyls.

§ 22. **Ketone mit verzweigten Ketten.** Die Fähigkeit, Häufungserscheinungen zu erregen, schlummert außer im Karboxyl und in den Karbalkoxylen auch in anderen karbonylhaltigen Atomgruppen und kann leicht an Säureradikalen, d. h. an den von diesen sich ableitenden Aldehyden und Ketonen, nachgewiesen werden. Wir behandeln zuerst das *Acetyl*, weil dieses gegenüber den anderen Säureradikalen wegen seines Methylgehaltes in doppelter Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt. Einerseits fördert das Acetyl, anderseits hemmt es das Zustandekommen hoher Werte des Molekularvolumens. Es fördert, da sein Karbonylkohlenstoff dank dem angegliederten Methyl zu einem wirksamen Häufungszentrum wird, das den schon in § 17 festgestellten Vorzug, den die Methylketone genießen, jetzt augenblicklich erklärt. Es hemmt hingegen, sobald es sich an ein methyltragendes Häufungszentrum kettet, denn nun sitzen an benachbarten Zentren Methyle, die bei Ketonen ebenso wie bei Alkoholen stören. Sowohl das fördernde als auch das hemmende Moment fallen bei den übrigen Säureradikalen, da in ihnen an Stelle des Methyls sich etwas

[1] Gartenmeister, A. **233**, 275 (1886).
[2] Pierre u. Puchot, A. ch. [4] **22**, 346 (1871).
[3] Kondakow, Ж. **25**, 450 (1893).
[4] Tissier, A. ch. [6] **29**, 371 (1893).

anderes befindet, von allein weg. Das Gegenspiel der beiden Momente wird an folgenden Methylketonen ersichtlich:

Methylketone		V_M^{20}
Methyl-propylketon[1]) .	$CH_3CH_2CH_2 \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	106,7
Methyl-isopropylketon[2])	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	107,3
Methyl-butylketon[3])	$CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	123,1
Methyl-isobutylketon[4])	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}CH \cdot CH_2 \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	124,8
Methyl-β-butylketon[3]) .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3CH_2}{CH_3}{>}CH \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	123,1
Pinakolin[5])	$(CH_3)_3{\equiv}CH \cdot C{<}^{O}_{CH_3}$	123,4

In voller Deutlichkeit tritt das hemmende Moment am Pinakolin hervor, welches trotz seines endständigen Tertiärbutyls mit einem von drei Methylen und einem Acetyl umgebenen Häufungszentrum ein wesentlich kleineres Molekularvolumen hat als das Methylisobutylketon, das nur ein Isopropyl, aber entfernt vom Acetyl enthält. Die Erniedrigung, welche von den an benachbarten Zentren sitzenden Methylen ausgeht, ist hier kleiner als bei den Alkoholen und nicht so stark, als daß der Wert unter den des normalen Isomeren herabsänke. Offenbar ist das fördernde Moment nicht ganz erstickt, und dasselbe zeigt sich auch bei den Methylpropylketonen, bei deren Isoderivat ebenfalls zwei methyltragende Häufungszentren sich in der Flanke stehen.

Bei der Häufung von zwei Acetylgruppen sehen wir das gleiche Bild. Im nachstehenden Beispiel ist, weil die eine Substanz, das Diacetyl-

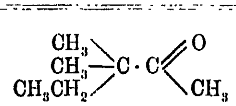
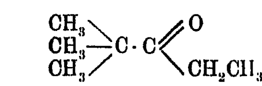
Methyldiketone		V_M^{37}
Diacetylpropan[6])	$CH_3CO{-}CH_2CH_2CH_2{-}COCH_3$	134,9
Dimethyl-acetylaceton[7]) . . .	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COCH_3}{COCH_3}$	136,8

[1]) Perkin, Soc. **45**, 479 (1884).
[2]) Wyschnegradsky, A. **190**, 341 (1877).
[3]) Gartenmeister, Ph. Ch. **6**, 530 (1890).
[4]) Wagner, J. pr. [2] **44**, 281 (1891).
[5]) Lowry, Soc. **105**, 81 (1914). C. **1914**, I, 1065.
[6]) Harries, B. **47**, 784 (1914).
[7]) Perkin, Soc. **65**, 824 (1894); **69**, 1172 (1896).

propan, erst bei 34—35° schmilzt, die außergewöhnliche Vergleichstemperatur von 37° gewählt.

Das fördernde Moment überwiegt, wie das Dimethylacetylaceton lehrt, hier stärker; daran schuld ist die Gegenwart zweier Acetyle und das Vorhandensein von nur zwei Methylen am mittleren Häufungszentrum.

Die anderen Säureradikale rücken, da in ihnen keine Sauerstoff-Methyl-Häufung mehr möglich ist, vom Acetyl ziemlich weit ab. Das fördernde Moment fehlt und das Molekularvolumen nimmt kleinere Werte an; dafür bleiben sie aber auch von dem schädlichen Einfluß von in die Quere kommenden Methylen verschont und können bei stark vergabelten Verbindungen Werte veranlassen, wie sie von den vom Acetyl sich ableitenden Methylketonen nicht erreicht werden. Um z. B. den Unterschied zwischen Acetyl und Propionyl darzulegen, vergleichen wir folgende beide Heptanone miteinander:

		V^{20}_{M}
Methyl-dimethyläthyl-keton[1] .		138,5
Aethyl-tertiärbutyl-keton[2] . .		140,5

Beide Ketone sind bis zum Maximum verzweigt und enthalten zwei benachbarte Häufungszentren; während aber beim Acetylderivat an beiden Zentren Methyl sitzt, haftet im Propionylderivat Methyl nur an einem von ihnen. Infolgedessen unterliegt das Propionylderivat nicht mehr der Störung und hat ein weitaus höheres Molekularvolumen; das Tertiärbutyl vermag sich in ihm im Gegensatz zu dem oben genannten Pinakolin mit voller Kraft zu betätigen.

Nicht bloß von den höheren Säureradikalen, sondern auch schon vom Formyl hebt sich das Acetyl deutlich ab. Die Verbindungen, die das Formyl mit den Alkylen bildet, sind die Aldehyde. Abgesehen vom Acetaldehyd ist in keiner dieser Substanzen der Karbonylkohlenstoff mit Methyl verkettet, und eben aus diesem Grunde können sich die Verhältnisse so verdrehen, daß nun entgegen der allgemeinen Regel der Aldehyd das Methylketon weit übertrifft. Wir führen als Beispiel folgende bis zum Maximum verzweigte Verbindungen an (siehe Tabelle auf S. 54 oben).

In dem Aldehyd häuft sich Formyl mit Methyl und daher der hohe Wert; in dem Methylketon, in dem sich zwar gleichfalls das Säureradikal

[1]) Meerwein u. Splittegarb, A. 396 (257), 1913.

[2]) Faworski u. Aschmann, Ж. 44, 1339 (1912). C. 1913, I, 1009.

		V_M^{20}
Methylisopropylketon[1] . . .	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}>CH\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$	107,3
Trimethylacetaldehyd[2] . . .	$\begin{smallmatrix}CH_3\searrow\\CH_3 - \\CH_3\nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CHO$	109,0

mit Methyl häuft, sitzen dagegen wieder Methyle an benachbarten Zentren, und dies genügt, um den Wert herabzudrücken.

Verzweigt sich auch das Säureradikal, so enthalten die Ketone mindestens drei Häufungszentren. Methylketone kommen nun nicht mehr in Betracht, und die am Karbonylkohlenstoff vorhandene Häufung erschlafft. Die in den beiden Alkylen bestehenden Häufungen wirken jede für sich in normaler Weise und rufen bei endständiger Ausgabelung in Isopropyl oder Tertiärbutyl wie sonst starke Anstiege hervor. Nachstehende Liste verschiedenartig konstituierter Octanone gewährt näheren Einblick in diese Verhältnisse:

Octanone		V_M^{20}
Methyl-hexyl-keton[3]	$CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	156,3
Aethyl-propyl-aceton[4] . . .	$CH_3CO\cdot CH\begin{smallmatrix}\nearrow CH_2CH_3\\ \searrow CH_2CH_2CH_3\end{smallmatrix}$	154,3
Aethyl-dimethylpropyl-keton[5] .	$CH_3CH_2CO\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow CH_3\\ - CH_3\\ \searrow CH_2CH_3\end{smallmatrix}$	154,5
Propyl-tertiärbutyl-keton[6] . .	$CH_3CH_2CH_2CO\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow CH_3\\ - CH_3\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$	157,4
Isopropyl-butyl-keton[3] . . .	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}>CH\cdot COCH_2CH_2CH_2CH_3$	156,8
Isopropyl-isobutyl-keton[7] . .	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}>CH\cdot COCH_2\cdot CH<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$	157,8
Isopropyl-tertiärbutyl-keton[7] .	$\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}>CH\cdot CO\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow CH_3\\ - CH_3\\ \searrow CH_3\end{smallmatrix}$	158,9

[1]) Wyschnegradsky, A. **190**, 341 (1877).
[2]) Tissier, A. ch. [6] **29**, 353 (1893).
[3]) Lowry, Soc. **105**, 81 (1914). C. **1914**, I, 1065.
[4]) Gartenmeister, Ph. Ch. **6**, 530 (1890).
[5]) Meerwein u. Splittegarb, A. **396**, 252 (1913).
[6]) Haller u. Bauer, C. r. **150**, 582 (1910).
[7]) Faworski, Sacharowa, Fritzman, Ж. **44**, 1339 (1912). C. **1913**, I, 1010, 1006.

§ 23. **Einfluß der Sättigungsisomerie.** Zwei Arten von sättigungsisomeren Stoffen sind zu unterscheiden. Bei der einen Art beruht die Isomerie darauf, daß die zu vergleichenden Stoffe ein und dasselbe Element in ungleicher Wertigkeitsstufe enthalten, bei der zweiten darauf, daß eine Doppelbindung vorhanden, daß jedoch nicht dasselbe Element doppelt gebunden ist. Häufig liegt sättigungsisomeren Stoffen die nämliche Stammsubstanz zugrunde, die dann die Erscheinung der Tautomerie darbietet.

Sättigungsisomerien der ersten Art begegnen uns hauptsächlich bei den Estern anorganischer Säuren, und daß hier sehr große Unterschiede

Sättigungsisomere		V_M^0		Kp_{760}
Acetonitril[1]	$CH_3-C:N$	51,1	2,9	82°
Methylkarbylamin[2]	$CH_3-N:C$	54,0		60°
Propionitril[1]	$C_2H_5-C:N$	68,7	3,4	96°
Aethylkarbylamin[2]	$C_2H_5-N:C$	72,1		78°
Methylsulfonsäure-methylester[3]	$CH_3O-S(CH_3)O_2$	83,4	5,4	203°
Dimethylsulfit[3]	$CH_3O-SO(OCH_3)$	88,8		127°
Aethylsulfonsäure-äthylester[4]	$C_2H_5O-S(C_2H_5)O_2$	117,9	7,2	218°
Diäthylsulfit[4]	$C_2H_5O-SO(OC_2H_5)$	125,1		158°
2-Nitrobutan[5]	$(CH_3)(C_2H_5)CH-NO_2$	104,4	10,4	139°
Sek. Butylnitrit[6]	$(CH_3)(C_2H_5)CH-ONO$	114,8		68°
Dimethyl-äthyl-nitromethan[5]	$(CH_3)_2(C_2H_5)C-NO_2$	119,7	10,0	151°
Dimethyl-äthyl-karbinolnitrit[6]	$(CH_3)_2(C_2H_5)C-ONO$	129,7		93°
Aethylphosphinsäure-diäthylester[7]	$(C_2H_5O)_2=P(C_2H_5)O$	160,5	9,5	203°
Triäthylphosphit[7]	$(C_2H_5O)_2=P(OC_2H_5)$	170,0		158°
i-Butylphosphinsäure-di-i-butylester[8]	$(i\text{-}C_4H_9O)_2=P(i\text{-}C_4H_9)O$	259,9	12,7	—
Tri-i-butylphosphit[8]	$(i\text{-}C_4H_9O)_2=P(Oi\text{-}C_4H_9)$	272,6		235°

[1]) Ter-Gazarian, C. **1906**, II, 105.
[2]) Gautier, A. ch. [4] **17**, 226, 233 (1869).
[3]) Arbusow, ж. **41**, 429 (1909). C. **1909**, II, 684.
[4]) Walden, Ph. Ch. **55**, 224 (1906).
[5]) Bewad, J. pr. [2] **48**, 356, 368 (1893).
[6]) Bertoni, G. **18**, 435 (1888); **16**, 515 (1886).
[7]) Arbusow und Iwanow, ж. **47**, 2015 (1915); **38**, 161 (1906). C. **1916**, II, 308; **1906**, II, 748.
[8]) Arbusow und Iwanow, ж. **45**, 681, 690 (1913). C. **1913**, II, 1457.

im Molekularvolumen bestehen, geht aus der auf S. 55 stehenden, überdies die Siedepunkte enthaltenden Tabelle hervor. Bei den beiden ersten Paaren aufgezählter Substanzen wechselt der Kohlenstoff, bei den übrigen der Schwefel, Stickstoff oder Phosphor die Valenzstufe.

Die Tabelle zeigt, daß die Unterschiede von 5 bis zu 10% betragen, und ferner daß mit dem starken Anschwellen des Molekularvolumens zugleich der Siedepunkt gewaltig abfällt. *Das größere Molekularvolumen und der niedere Siedepunkt findet sich überall bei demjenigen Isomeren, welches das seine Valenz wechselnde Element in der niedrigeren Stufe beherbergt.*

Bei diesen Beispielen, sofern sie sauerstoffhaltig sind, hat stets die Verbindung mit doppelt gebundenem Sauerstoff ein kleineres Molekularvolumen als das Isomere mit einfach gebundenem. Möglicherweise steckt dahinter eine Regelmäßigkeit, denn auch die Sättigungsisomeren zweiter Art verhalten sich ebenso:

Sättigungsisomere		V^0_M
Thiolkohlensäure-dimethylester[1]	$O{=}C{<}\begin{matrix}SCH_3\\OCH_3\end{matrix}$	92,7
Thionkohlensäure-dimethylester[1]	$S{=}C{<}\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$	93,9
Tetraäthyl-thioharnstoff[2]	$S{=}C{<}\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$	192,0
Tetraäthyl-isothioharnstoff[2]	$C_2H_5N{=}C{<}\begin{matrix}S(C_2H_5)\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$	199,7
Dimethyl-thiokarbaminsäure-methylester[3] . .	$O{=}C{<}\begin{matrix}SCH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}$	107,4
Dimethyl-sulfokarbaminsäure-methylester[3] . .	$S{=}C{<}\begin{matrix}OCH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}$	109,2
Methylimino-thiokohlensäure-methylester[1] . .	$CH_3N{=}C{<}\begin{matrix}SCH_3\\OCH_3\end{matrix}$	111,9
Phosphorthiolsäure-trimethylester[4]	$O{=}P{\lt}\begin{matrix}SCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$	123,1
Thiophosphorsäure-trimethylester[4]	$S{=}P{\lt}\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$	128,1

[1]) Delépine, Bl. [4] 7, 724 (1910).
[2]) Delépine, Bl. [4] 7, 988 (1910).
[3]) Delépine und Schving, Bl. [4] 7, 894 (1910).
[4]) Pistschimuka, B. 41, 3854 (1908).

Diese Kohlensäure- und Harnstoffderivate weisen alle darauf hin, daß bei der Doppelbindung an Kohlenstoff der Sauerstoff das Molekularvolumen am stärksten, der Schwefel erheblich weniger und der Stickstoff am wenigsten herabdrückt. Die beigefügten Phosphorsäureester lassen erkennen, daß auch bei der Doppelbindung an andere Elemente die erniedrigende Wirkung des Sauerstoffs größer als die des Schwefels ist.

§ 24. **Isomere mit ungesättigten Kohlenstoffketten.** Obwohl an ungesättigten Verbindungen, namentlich an Substanzen mit Aethylenbindungen, durchaus kein Mangel ist, gehen unsere Kenntnisse über deren Molekularvolumen doch recht nahe zusammen. Nicht Fehlen von Dichteangaben ist die Ursache, sondern die in neuerer Zeit wiederholt festgestellte Tatsache, daß ungesättigte Verbindungen häufig nicht einheitlich und vielfach Mischungen von Isomeren sind. Nicht selten neigen sie überdies so sehr zur Polymerisation, daß sie sich schon während der Herstellung oder der Untersuchung stark verändern. Die älteren Beobachtungen sind manchmal ganz zu verwerfen, und die neueren weichen oft so weit voneinander ab, daß Schlußfolgerungen aus ihnen ein Wagnis sind. So wichtig auch die hier anzuschneidenden Fragen sein mögen,

Hexene		V_M^{20}
Normal-Hexylen[1]	$CH_3CH_2CH_2CH_2-CH:CH_2$	126,0
Pseudobutyläthylen[2]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C-CH:CH_2$	128,8
s-Methylpropyläthylen[3]	$CH_3CH_2CH_2-CH:CH-CH_3$	123,3
s-Methylisopropyläthylen[4]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH:CH-CH_3$	125,6
Dimethyläthyläthylen[5]	$CH_3CH_2-CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	122,8
Methyläthylpropylen[6]	$CH_3-CH:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_2CH_3\end{matrix}$	120,9
Tetramethyläthylen[7]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$	120,1

[1]) v. Braun, A. 382, 22 (1911). Siehe auch: Van Beresteyn, C. **1911**, II, 1017.
[2]) Fomin, B. **46**, 246 (1913).
[3]) Brühl, J. pr. [2], **49**, 240 (1894).
[4]) Umnowa, ж. **42**, 1530 (1911). C. **1911**, I, 1279. Siehe auch: Gorski, ж. **42**, 1356 (1910). C. **1911**, I, 635.
[5]) Jawein, A. **195**, 255 (1879).
[6]) Jawein, A. **195**, 259 (1879).
[7]) Kishner und Chonin, ж. **45**, 1770 (1913).

mehr wie nur ganz allgemein gehaltene Andeutungen vermag man daher, trotz der Fülle des Materials, nicht herauszulesen.

Die Olefine scheinen bis zu einem gewissen Grade denselben Regeln wie die Paraffine unterworfen. Vergabelung in endständige Methyle erhöht das Molekularvolumen, wenigstens in den Fällen, in welchen das Verzweigungszentrum kein doppelt gebundenes Atom ist. Der Vergleich des Normal-Hexylens mit dem Pseudobutyläthylen, die in der Tabelle auf S. 57 zusammen mit anderen Hexenen aufgezählt sind, bestätigt dies in schönster Weise; ebenso der Vergleich des s-Methylpropyläthylens mit dem s-Methylisopropyläthylen.

Ist hingegen ein doppelt gebundenes Atom Vergabelungspunkt, so fallen, wie die drei letzten Substanzen lehren, die Werte stark ab, am stärksten beim Tetramethyläthylen, bei dem an beiden Atomen der Doppelbindung Verzweigung eintritt. Eine andere auffällige Tatsache ist, daß diejenigen Hexene, bei welchen die Doppelbindung endständig sitzt, sich durch ein wesentlich höheres Molekularvolumen auszeichnen. Das s-Methylpropyläthylen, bei dem der Einwand störender Verzweigungen sicher in Wegfall kommt, bei dem aber die Doppelbindung nicht am Ende der Kette ist, wird von dem ihm vergleichbaren Normal-Hexylen um einen erheblichen Betrag übertroffen. Zumal das Pseudobutyläthylen, in welchem maximale Vergabelung in Methyl und endständiger Sitz der Doppel-

Hexenole		V_M^0
Allyldimethylkarbinol[1] . . .	$(CH_3)(CH_3)(HO)>C-CH_2-CH:CH_2$	118,7
Isopropenyldimethylkarbinol[2] .	$(CH_3)(CH_3)(HO)>C-C(CH_3):CH_2$	117,0
Propenyldimethylkarbinol[3] . .	$(CH_3)(CH_3)(HO)>C-CH:CH-CH_3$	117,6
Propenyläthylkarbinol[4] . . .	$CH_3CH_2(HO)>CH-CH:CH-CH_3$	117,5
Isobutenylmethylkarbinol[5] . .	$CH_3(HO)>CH-C(CH_3):CH-CH_3$	113,9

[1] M. u. A. Saytzeff, A. 185, 153 (1877).
[2] Chupotsky u. Mariuza, Ж. 21, 432 (1889).
[3] Gry, Bl. [4] 3, 377 (1908).
[4] Reif, B. 41, 2739 (1908).
[5] Abelman, B. 43, 1579 (1910).

bindung in günstiger Weise vereint sind, überragt weitaus sämtliche Isomere. Man kann hiernach dem Gedanken Raum geben, daß *Aethylenbindungen, die endständig sind, das Molekularvolumen in erhöhtem Grade steigern.*

Die ungesättigten Alkohole fügen sich im großen ganzen ähnlichen Gesichtspunkten, nur daß das Hydroxyl die Verhältnisse verwickelter gestaltet. Bei den fünf Hexenolen (siehe Tabelle auf S. 58) ist im ersten die Anordnung am günstigsten; eine Methyl-Hydroxyl-Häufung und eine endständige Doppelbindung sind getrennt voneinander im Molekül, das darum den höchsten Wert verlangt.

Der niedrigste Wert findet sich beim Isobutenylmethylkarbinol, bei dem die Doppelbindung nicht endständig sitzt und dazuhin noch, wie auch in der zweiten Substanz, Methyl an benachbarten Häufungszentren haftet.

Zur Kennzeichnung stärker ungesättigter Substanzen seien einige Diolefine und Acetylenderivate betrachtet, und zwar Kohlenwasserstoffe von der Formel C_5H_8.

Kohlenwasserstoffe C_5H_8		V^0_M
Piperylen[1]	$CH_3-CH:CH-CH:CH_2$	96,8
Isopren[2]	$CH_2:C(CH_3)-CH:CH_2$	97,2
Sym. Dimethylallen[3]	$CH_3-CH:C:CH-CH_3$	94,4
α-Dimethylallen[4]	$(CH_3)_2>C:C:CH_2$	98,0
Propylacetylen[5]	$CH_3CH_2CH_2-C\vdots CH$	94,3
Isopropylacetylen[6]	$(CH_3)_2>CH-C\vdots CH$	99,4

Den höchsten Wert zeigt das Isopropylacetylen, bei dem endständige dreifache Bindung mit Ausgabelung in Methyl vereint ist. Daß die dreifache Bindung nur deswegen, weil sie dreifach ist, eine besonders gesteigerte Wirkung entfaltete, ist nicht wahrscheinlich, denn das gleichfalls die dreifache Bindung am Kettenende enthaltende normale Propylacetylen tut sich umgekehrt eher durch einen niedrigen Wert hervor. Ueberhaupt scheint ein erkennbarer Unterschied zwischen der dreifachen und zwei

[1]) Reif, B. 41, 2739 (1908).
[2]) Kutscherow, Ж. 45, 1634 (1913).
[3]) Kukuritschkin, Ж. 35, 873 (1903).
[4]) v. Auwers, B. 51, 1127 (1918).
[5]) Picon, C. r. 158, 1346 (1914).
[6]) Flawitzky u. Krylow, Ж. 10, 432 (1878).

doppelten Bindungen nicht aufzutreten. Regelmäßigkeiten lassen sich, auch wenn man höhere Homologe zu Rate zieht, kaum nachweisen. Insbesondere läßt sich nicht feststellen, ob konjugierte Doppelbindungen sich anders verhalten als kumulierte oder isolierte. Wenn sie je eine Sonderstellung einnehmen, so ist dies bei dem bis jetzt bekannten Material durch den Einfluß der Verzweigungen und den der Lage der Doppelbindungen völlig verwischt.

§ 25. **Das Molekularvolumen homologer Paraffine.** Die Tatsache, daß das Molekularvolumen selbst von solchen Isomeren, die ein und derselben Stoffklasse angehören, stark wechseln kann, vereitelt die genauere additive Vorausberechnung und findet ihren Widerhall beim Studium der homologen Reihen. Bei rein additiven Eigenschaften sollten die Werte innerhalb einer solchen Reihe von einem Glied zum nächst höheren durchweg um denselben Betrag, der dazuhin für alle Stoffklassen gleich groß sein müßte, anwachsen. Angesichts des starken Einflusses von Verzweigungen ist beim Molekularvolumen eine Erfüllung dieser Bedingung höch-

Normale Paraffine		V_M^0			V_M^{20}		
		beobachtet	Δ	berechnet	beobachtet	Δ	berechnet
Pentan[1])	C_5H_{12}	111,8	15,4	110,8	115,2	15,3	113,4
Hexan[2])	C_6H_{14}	127,2	15,8	126,8	130,5	16,0	129,7
Heptan[3]) . . .	C_7H_{16}	143,0	15,9	142,8	146,5	16,1	145,9
Octan[4])	C_8H_{18}	158,9	16,0	158,8	162,6	16,0	162,2
Nonan[5])	C_9H_{20}	174,9	15,9	174,8	178,6	16,1	178,5
Decan	$C_{10}H_{22}$	190,8	16,0	190,9	194,7	16,1	194,8
Undecan . . .	$C_{11}H_{24}$	206,8	15,6	206,9	210,8	15,9	211,0
Dodecan . . .	$C_{12}H_{26}$	222,4	16,5	222,9	226,7	16,7	227,3
Tridecan . . .	$C_{13}H_{28}$	238,9	15,8	238,9	243,4	16,0	243,6
Tetradecan . . .	$C_{14}H_{30}$	254,7	16,5	254,9	259,4	16,8	259,8
Pentadecan . .	$C_{15}H_{32}$	271,2	16,0	271,0	276,2	16,2	276,1
Hexadecan . . .	$C_{16}H_{34}$	287,2		287,0	292,4	16,4	292,4
Heptadecan . .	$C_{17}H_{36}$	—		—	308,6	16,4	308,6
Octadecan . . .	$C_{18}H_{38}$	—		—	325,2		324,9

[1]) Timmermans, C. **1912**, II, 472. — Batschinski, Ph. Ch. **84**, 659 (1913).
[2]) Timmermans, C. **1911**, I, 1669. — Brühl, B. **27**, 1066 (1894).
[3]) Thorpe, Soc. **37**, 218 (1880). — Perkin, J. pr. [2] **31**, 490 (1885).
[4]) Thorpe, Soc. **37**, 217 (1880). — Eijkman, C. **1907**, II, 1209.
[5]) Vom Nonan an aufwärts: Krafft, B. **15**, 1687 (1882).

stens von Verbindungen mit normalen Ketten zu erwarten, aber auch hier stören bereits große, die Beobachtungsfehler weit überschreitende Abweichungen. Sie sind bei den Anfangsgliedern der Reihen am größten; sie gleichen sich beim Aufstieg allmählich aus, so daß schließlich die höheren Homologen sich regelrecht verhalten und ein gleichmäßiges Wachstum zeigen.

Eines der wenigen Beispiele, bei welchen schon bald der Ausgleich eintritt, ist die Reihe der normalen Paraffine, über deren Dichte man hauptsächlich durch die Arbeiten von Krafft ziemlich hoch hinauf gut unterrichtet ist (siehe Tabelle auf S. 60).

Wie die das Wachstum kennzeichnenden Differenzen Δ lehren, steht das Pentan und vielleicht noch das Hexan etwas abseits. Nimmt man an, daß vom Heptan an die Abweichungen sich nahezu ausgeglichen haben, so berechnen sich für den Anstieg von C_7H_{16} ab nach der Methode der kleinsten Quadrate die mathematischen Formeln:

$$V_M^0 = 30{,}66 + 16{,}02\ n$$
$$V_M^{20} = 32{,}05 + 16{,}27\ n.$$

Die von diesen Formeln geforderten Werte sind in die Tabelle mit aufgenommen und decken sich, abgesehen vom Pentan und Hexan, mit den beobachteten innerhalb der Fehlergrenze fast überall sehr befriedigend.

Die Formeln können zur Berechnung des Atomvolumens des Kohlenstoffs und Wasserstoffs dienen. Bezeichnet man die Werte desselben bei 0^0 und 20^0 mit c_0, c_{20}, h_0 und h_{20}, so findet man:

$$h_0 = 15{,}33 \qquad h_{20} = 16{,}03$$
$$c_0 = -14{,}64 \qquad c_{20} = -15{,}78.$$

Merkwürdigerweise ergibt sich für den Kohlenstoff ein negativer Wert, der, falls man dem Atomvolumen die Bedeutung einer tatsächlichen Raumerfüllung unterschieben wollte, natürlich keinen Sinn hat. Man darf daher dieser Konstanten nur rein algebraische Bedeutung beilegen, oder man muß zu besonderen Vorstellungen Zuflucht nehmen.

J. Traube nimmt das Walten einer *Molekulardilatation* an, d. h. einer Volumvergrößerung, die bei der Bildung eines Moleküls aus seinen Atomen mit einem konstanten Betrage jedesmal in Wirkung tritt. Nennt man die Molekulardilatation A, so wäre bei den Paraffinen das Molekularvolumen folgendermaßen zu formulieren:

$$V_M = cn + h\ (2n + 2) + A,$$

oder anders geschrieben:

$$V_M = A + 2h + (c + 2h)\ n.$$

Daraus entspringt z. B. für 0^0:

$$A + 2h = 30{,}66$$

und

$$c + 2h = 16{,}02$$

und hieraus:

$$h = 15{,}33 - \frac{A}{2}$$
$$c = -14{,}64 + A.$$

Ist der Wert von A größer als 14,64 ccm, so wird c positiv und kann nun anstandslos als eine Raumerfüllung aufgefaßt werden. Die Schwierigkeit ist nur die, daß sich der Wert von A nicht aus experimentellen Daten ermitteln läßt und zur Festlegung noch irgend einer speziellen Hypothese bedarf. Traube behandelt zunächst das Volumen in Wasser gelöster Stoffe und rechnet dabei so, daß er für die Atome einer Aethylenbindung dieselbe Raumerfüllung wie für einfach gebundenen Kohlenstoff voraussetzt, also für diese Doppelbindung kein besonderes Aequivalent in Anschlag bringt[1]). In dem von ihm bei 15° zu 25,9 ccm angegebenen Wert von A ist daher außer der eigentlichen Molekulardilatation noch dieses Aequivalent mitenthalten.

§ 26. **Grenzwerte der Dichte.** Warum bei den hohen unverzweigten Gliedern einer homologen Reihe das Wachstum sich allmählich regelrecht gestaltet, ist leicht einzusehen. Die Kohlenstoffkette wird immer länger und in gleichem Maße überwiegt ihr Einfluß mehr und mehr den des übrigen Molekülrestes. Bei sehr langen Ketten, wo der Einfluß des übrigen Molekülrestes schon stark zurückgetreten ist, wird daher das Anwachsen des Molekularvolumens sich ähnlich wie bei den Paraffinen vollziehen und der Anstieg den gleichen Betrag wie bei diesen annehmen. Wo dieser Punkt eintritt, läßt sich manchmal ohne weiteres aus dem spezifischen Gewicht ablesen. Dieses ändert sich nicht mehr und erreicht eine bestimmte Grenzzahl. Hat das Molekularvolumen eines hohen Homologen den Wert V_M, so ist der des nächst höheren $V_M + c + 2h$, und für die Dichte d, falls sie die Grenzzahl erreicht hat, gilt dann:

$$d = \frac{M}{V_M} = \frac{M + 14{,}021}{V_M + c + 2h},$$

und hieraus folgt:

$$d = \frac{14{,}021}{c + 2h}$$

Mit den bei den Paraffinen gewonnenen Werten von $c + 2h$ kommt damit für 0° und 20°:

$$d_0 = 0{,}8752 \qquad d_{20} = 0{,}8616.$$

Diesen Grenzwerten muß sich die Dichte der höheren Glieder nähern. *Haben in einer homologen Reihe die Anfangsglieder eine kleinere Dichte als diesen Grenzwert, so steigt die Dichte mit zunehmendem Molekular-*

[1]) A. 290, 84 (1896). B. 28, 2724, 2924 (1895). — Näheres siehe beim molekularen Lösungsvolumen.

gewicht. Haben sie eine größere Dichte, so fällt die Dichte mit zunehmendem Molekulargewicht[1]).

Eine ausgezeichnete Bestätigung dieser Regel bilden die Fettsäureester. Das Anfangsglied derselben, der Ameisenmethylester, hat die Dichte 1,0031 bei 0°; folglich müssen sämtliche anderen Fettsäureester eine kleinere Dichte haben. Nicht nur dies trifft zu, sondern es nähern sich auch die Werte der ermittelten Grenzzahl.

Fettsäureester mit unverzweigten Ketten		Dichte[2])	
		bei 0°	bei 20°
Valeriansäure-heptylester . .	$C_{12}H_{24}O_2$	0,8785	0,8628
Valeriansäure-octylester . .	$C_{13}H_{26}O_2$	0,8783	0,8629
Capronsäure-heptylester . .	$C_{13}H_{26}O_2$	0,8768	0,8612
Capronsäure-octylester . . .	$C_{14}H_{28}O_2$	0,8747	0,8595
Oenanthsäure-heptylester . .	$C_{14}H_{28}O_2$	0,8760	0,8610
Oenanthsäure-octylester . .	$C_{15}H_{30}O_2$	0,8756	0,8607
Caprylsäure-heptylester . .	$C_{15}H_{30}O_2$	0,8753	0,8604
Caprylsäure-octylester . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	0,8754	0,8608

Von den Estern $C_{14}H_{28}O_2$ ab ändert sich die Dichte nicht mehr merklich; sie schwankt innerhalb der Versuchsfehler nur noch um einen Mittelwert, der 0,8754 bei 0° und 0,8605 bei 20° beträgt, also gut mit dem zum voraus berechneten Grenzwert übereinstimmt.

Dieses Ergebnis ruht auf der Voraussetzung unverzweigter Ketten und primärer Alkoholradikale. Trifft diese Voraussetzung nicht mehr zu und spielen Häufungserscheinungen herein, so steigt das Molekularvolumen über das der normalen Verbindung hinaus; die Dichte wird nun zu klein und kann sogar unter den Grenzwert heruntersinken. Bei beiderseitiger Vergabelung in endständige Methyle tritt dies schon bei Estern mit nicht allzu hohem Molekulargewicht ein; sind weniger wirksame Häufungen zugegen, so wird der Grenzwert erst von den hohen Homologen, häufig von $C_{10}H_{20}O_2$ ab, unterschritten.

Unter Einhaltung der Voraussetzung unverzweigter Ketten sehen wir bei allen möglichen Klassen von Stoffen die Annäherung an den Grenz-

[1]) Cazeneuve u. Morel, C. r. **127**, 111 (1898) haben die Ansicht ausgesprochen, die Alkylphenylkarbonate verhielten sich anormal, weil deren Dichte mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. — Diese Ansicht ist unrichtig, denn das Anfangsglied der Reihe, das Methylphenylkarbonat $CO(OCH_3)(OC_6H_5)$ hat die Dichte 1,1607 (bei 0°); die Homologen verhalten sich also ganz normal.

[2]) Berechnet nach den Angaben von Gartenmeister, A. **233**, 249 (1886).

Fettsäureester mit Häufungen		Dichte bei 20°
Isobuttersäure-isoamylester[1] . .	$(CH_3)_2CHCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	0,8580
Isovaleriansäure-isoamylester[2] .	$(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	0,8573
Valeriansäure-β-amylester[3] . .	$C_4H_9COOCH(CH_3)C_3H_7$	0,8600
Propionsäure-β-heptylester . . .	$C_2H_5COOCH(CH_3)C_5H_{11}$	0,8601
Valeriansäure-β-octylester . . .	$C_4H_9COOCH(CH_3)C_6H_{13}$	0,8539
Caprylsäure-β-octylester. . . .	$C_8H_{17}COOCH(CH_3)C_6H_{13}$	0,8534
Palmitinsäure-β-octylester . . .	$C_{15}H_{31}COOCH(CH_3)C_6H_{13}$	0,8525
Stearinsäure-β-octylester . . .	$C_{17}H_{35}COOCH(CH_3)C_6H_{13}$	0,8514

wert. Die Ester genießen allerdings insofern einen gewissen Vorzug, als sie den Grenzwert erreichen, während die meisten anderen Klassen wohl ihm zustreben, ihn aber selbst in hohen Homologen nicht einholen. Als Beispiel seien die Nitrile genannt, bei welchen umgekehrt wie bei den Estern die Annäherung von unten her verläuft.

Nitrile mit unverzweigter Kette		Dichte bei 20°
Acetonitril[4] . .	CH_3CN	0,7821
Capronitril[5] . .	$C_5H_{11}CN$	0,8093
Lauronitril[6] . .	$C_{11}H_{23}CN$	0,8237
Myristonitril . .	$C_{13}H_{27}CN$	0,8274
Palmitonitril . .	$C_{15}H_{31}CN$	0,8301
Stearonitril. . .	$C_{17}H_{35}CN$	0,8325

Außer von den Estern wird der Grenzwert auch von den unverzweigten Homologen des Benzols erreicht.

§ 27. **Homologe Säureester.** Wie bei den Paraffinen, so dringt auch bei den Fettsäureestern erst in den höheren Homologen der additive Charakter durch. Während jedoch bei jenen die Anfangsglieder ein zu hohes Molekularvolumen aufweisen, ist es bei diesen zu niedrig. Die Er-

[1] Elsässer, A. **218**, 336 (1883).
[2] v. Auwers u. Eisenlohr, Ph. Ch. **83**, 431 (1913).
[3] Dieser und die folgenden Ester: Pickard u. Kenyon, Soc. **105**, 830 (1914). C. **1914**, II, 309.
[4] Ter Gazarian, C. **1906**, II, 105.
[5] Henry, C. **1905**, II, 214.
[6] Dieses und die folgenden Nitrile: Krafft u. Stauffer, B. **17**, 1728 (1882).

niedrigungen sind sehr groß und überschreiten die Fehlergrenze gewaltig, wie an der Reihe der Methylester gezeigt sei.

Methylester		V_M^0			V_M^{20}		
		beobachtet	Δ	berechnet	beobachtet	Δ	berechnet
Ameisensäureester[1] . .	$HCOOCH_3$	59,9		59,8	61,6		61,7
			17,3			17,7	
Essigsäureester . . .	CH_3COOCH_3	77,2		77,2	79,3		79,3
			16,6			17,0	
Propionsäureester . .	$C_2H_5COOCH_3$	93,8		94,2	96,3		96,5
			17,2			17,3	
Buttersäureester . . .	$C_3H_7COOCH_3$	111,0		111,0	113,6		113,5
			16,7			16,8	
Valeriansäureester[2] .	$C_4H_9COOCH_3$	127,7		127,6	130,4		130,3
			16,3			16,7	
Capronsäureester . . .	$C_5H_{11}COOCH_3$	144,0		144,1	147,1		147,1
			16,6			16,8	
Oenanthsäureester . .	$C_6H_{13}COOCH_3$	160,6		160,5	163,9		163,7
			16,3			16,4	
Caprylsäureester . . .	$C_7H_{15}COOCH_3$	176,9		176,9	180,3		180,3
			16,2			16,4	
Pelargonsäureester . .	$C_8H_{17}COOCH_3$	193,1		193,2	196,7		196,8

Das Wachstum der Werte ist durchweg zu stark; wohl wird es in den höheren Gliedern etwas geringer, hat sich aber sogar im Pelargonsäureester noch nicht ganz auf die Grenzzahlen 16,02, bzw. 16,27 herabgesenkt. Dieselbe Erscheinung tritt zutage, wenn nicht die Säure-, sondern die Alkoholradikale aufsteigen.

Der im vorangehenden Paragraphen erbrachte Nachweis, daß von $C_{14}H_{28}O_2$ ab die Grenzwerte der Dichte erreicht werden, erlaubt aus dem Molekularvolumen der dort genannten fünf Ester mathematische Formeln für die additiv sich verhaltenden Glieder abzuleiten. Die Formeln lauten:

$$V_M^0 = 36,51 + 16,02n$$
$$V_M^{20} = 37,55 + 16,27n.$$

Sie liefern nur für die Ester mit hohen Säure- und Alkoholradikalen brauchbare Werte und versagen für die anderen schon auch aus dem Grunde, weil sie auf die Tatsache, daß die Metameren ungleiches Molekularvolumen haben, keinerlei Rücksicht nehmen. Für das Anfangsglied, den Ameisensäuremethylester, berechnet sich damit V_M^0 zu 68,6 ccm, also ein Wert, der den beobachteten um 8,7 ccm, d. h. um 14,5% übersteigt. Beim Essigsäureäthylester macht die Abweichung immer noch 5,3 ccm oder 5,6% aus.

Die Formeln schmiegen sich den Beobachtungen wesentlich besser

[1]) Die vier ersten Ester nach: Young u. Thomas, Soc. 63, 1191 (1893).

[2]) Die fünf letzten Ester nach: Gartenmeister, A. 233, 249 (1886). Ph. Ch. 6, 531 (1890).

an, wenn man sie durch ein Zusatzglied ergänzt, das die Kohlenstoffzahl n_s des Säureradikals und n_a des Alkoholradikals enthält, und das mit der Vergrößerung dieser Radikale gegen Null konvergiert. Die nun als erste Annäherungen gut brauchbaren Formeln nehmen hierbei folgende Gestalt an[1]):

$$V_M^0 = 36{,}51 + 16{,}02\,n - \frac{144}{(n_s + 4{,}5)\,(n_a + 2)}$$

$$V_M^{20} = 37{,}55 + 16{,}27\,n - \frac{138}{(n_s + 4{,}5)\,(n_a + 2)}$$

Die daraus für die Methylester sich ergebenden Werte sind unter „berechnet“ in die auf Seite 65 stehende Tabelle eingesetzt und lassen an Uebereinstimmung kaum zu wünschen übrig. Bei den höheren Estern ist die Uebereinstimmung etwas weniger gut; die Differenzen bleiben aber fast überall weit unter einem Prozent. Aus dem Bau des Zusatzgliedes geht in voller Deutlichkeit der ungleiche Einfluß des Säure- und des Alkoholradikals hervor.

Soll ein noch besserer Anschluß an die Beobachtung erzielt werden, so muß man für jede Reihe homologer Ester eine besondere Formel aufstellen; ein Unterfangen, das im Hinblick auf die nicht allzu große Genauigkeit vieler Angaben allerdings nicht restlos und nicht voll befriedigend durchführbar ist. Für die Aethylester, wo die Verhältnisse noch am günstigsten liegen, gelangt man auf diese Weise zu den Formeln[1]):

$$V_M^0 = 39{,}20 + 16{,}02\,n - \frac{64}{n_s + 6}$$

$$V_M^{20} = 40{,}74 + 16{,}27\,n - \frac{64}{n_s + 6}$$

welche mindestens bis zum Caprylsäureester hinauf gelten.

§ 28. **Homologe Aether.** Die Dichte der Aether ist beträchtlich kleiner als die der Ester mit gleicher Kohlenstoffzahl. Sie beträgt beim Methyläthyläther[2]) nur 0,7251 bei 0°, liegt also tief unter der Grenzdichte und steigt daher mit wachsendem Molekulargewicht. Von den bis jetzt untersuchten Aethern normaler primärer Alkohole hat noch keiner die Grenzdichte erreicht; der höchste derselben ist der Dioctyläther[2]), dessen Dichte sich zu 0,8202 ergibt und somit hinter dem Grenzwert noch ziemlich weit zurückbleibt.

Die Anfangsglieder der Reihen homologer Aether haben ein zu kleines Molekularvolumen, und infolgedessen ist beim Aufstieg das Wachstum zu stark. Die folgenden Tabellen, in welchen das Molekularvolumen aus den Dichteangaben Dobriners[3]) berechnet ist, gewähren hierin Einsicht.

---

[1]) H. Kauffmann, unveröffentlicht.
[2]) Dobriner, A. **243**, 1 (1887).
[3]) A. **243**, 1 (1887).

Homologe Methyläther		V_M^0 beobachtet	V_M^0 Δ	V_M^0 berechnet	V_M^{20} beobachtet	V_M^{20} Δ	V_M^{20} berechnet
Methyläthyläther	$CH_3OC_2H_5$	82,9		82,9	—		—
			16,3				
Methylpropyläther	$CH_3OC_3H_7$	99,2		99,3	102,1		102,4
			16,2			16,3	
Methylbutyläther	$CH_3OC_4H_9$	115,4		115,6	118,4		118,7
			3 × 16,1			3 × 16,2	
Methylheptyläther	$CH_3OC_7H_{15}$	163,7		164,1	167,1		167,6
			16,3			16,6	
Methyloctyläther	$CH_3OC_8H_{17}$	180,0		180,2	183,7		183,9

Homologe Octyläther		V_M^0 beobachtet	V_M^0 Δ	V_M^0 berechnet	V_M^{20} beobachtet	V_M^{20} Δ	V_M^{20} berechnet
Methyloctyläther	$CH_3OC_8H_{17}$	180,0		180,2	183,7		183,9
			17,6			18,0	
Aethyloctyläther	$C_2H_5OC_8H_{17}$	197,6		198,0	201,7		201,9
			16,7			17,1	
Propyloctyläther	$C_3H_7OC_8H_{17}$	214,3		214,5	218,6		218,6
			16,6			16,7	
Butyloctyläther	$C_4H_9OC_8H_{17}$	230,9		230,7	235,3		235,1
			3 × 16,1			3 × 16,1	
Heptyloctyläther	$C_7H_{15}OC_8H_{17}$	279,1		279,1	283,7		284,1
			16,4			17,0	
Dioctyläther	$C_8H_{17}OC_8H_{17}$	295,5		295,1	300,7		300,4

Die Werte lassen sich, wie die berechneten, gleichfalls in die Tabellen aufgenommenen Zahlen bestätigen, mit hinlänglicher Genauigkeit durch nachstehende allgemeine Formeln wiedergeben[1]):

$$V_M^0 = 39,23 + 16,02n - \frac{5n + 20}{(2n_1 - 1)(2n_2 - 1) + 5}$$

$$V_M^{20} = 40,56 + 16,27n - \frac{6n + 8}{(2n_1 - 1)(2n_2 - 1) + 5}$$

Die Buchstaben n_1 und n_2 bedeuten die Kohlenstoffzahl der beiden Alkyle, so daß also die Summe $n_1 + n_2$ gleich n ist. Die Formeln tragen dem gleichartigen Einfluß der beiden Alkyle Rechnung und zeigen, daß metamere Aether ungleiches Molekularvolumen haben und daß eine starke Depression von den niederen Alkylen ausgeht.

Sie lehren ferner, daß von einem rein additiven Rechenverfahren und daher von einer eigentlichen Atomkonstanten für den Aethersauerstoff nicht die Rede sein kann. Eine solche Konstante ließe sich höchstens für die Aether mit hohen Alkylen aufstellen, denn nur in diesen verschwindet der von n_1 und n_2 abhängende Einfluß der Konstitution. Der dermaßen für die Konstante ermittelte Wert beträgt 8,57 ccm bei 0° und

[1]) H. Kauffmann, unveröffentlicht.

8,51 ccm bei 20°, darf aber keinen Anspruch auf genügende Zuverlässigkeit erheben, da er nur auf dem Wege der Extrapolation berechenbar ist.

§ 29. **Homologe Alkylhalogenide.** Von der bunten Fülle der Halogenverbindungen sind bis jetzt nur die Monoderivate und zwar die primären Chloride, Bromide und Jodide der unverzweigten Paraffine Gegenstand zusammenfassender einschlägiger Untersuchungen gewesen[1]). Die Dichte derselben ist größer als die Grenzdichte und namentlich bei den Bromiden und insbesondere bei den Jodiden sehr hoch; sie beträgt für 0° beim Aethylchlorid[2]) 0,9259, beim Aethylbromid[3]) 1,5014 und beim Aethyljodid[4]) 1,9804. Infolgedessen fällt sie bei den höheren Homologen ab, besonders stark bei den Jodiden.

Aehnlich wie bei den Aethern, so ist auch bei den Alkylhalogeniden das Molekularvolumen der Anfangsglieder durchweg zu klein. Das Beobachtungsmaterial kann in folgende sich gut bewährende Formeln, in welchen n wieder die Kohlenstoffzahl bedeutet, eingekleidet werden[5]).

Chloride.

$$V_M^0 = 39{,}44 + 16{,}02\,n - \frac{7}{n+2}$$

$$V_M^{20} = 40{,}83 + 16{,}27\,n - \frac{6}{n+2}$$

Bromide.

$$V_M^0 = 42{,}28 + 16{,}02\,n - \frac{7}{n+2}$$

$$V_M^{20} = 43{,}11 + 16{,}27\,n - \frac{4}{n+2}$$

Jodide.

$$V_M^0 = 50{,}56 + 16{,}02\,n - \frac{12}{n+1}$$

$$V_M^{20} = 51{,}54 + 16{,}27\,n - \frac{11}{n+1}$$

Bei gleicher Kohlenstoffzahl hat in allen Fällen das Chlorid das kleinste und das Jodid das größte Molekularvolumen. Der Sprung vom Chlorid zum Bromid beträgt etwa 3 ccm, während der vom letzteren zum Jodid sehr viel größer ist und den Betrag von 8 ccm übersteigt. Die nachstehende Tabelle, welche die beobachteten und die nach obigen Formeln berechneten Werte enthält, gibt über die Jodide nähere Auskunft.

---

1) Hauptsächlich: Dobriner, A. **243**, 23 (1888). Karvonen, C. **1912**, II, 1266.
2) Perkin, J. pr. [2] **31**, 491 (1885).
3) Timmermans, C. **1910**, II, 442.
4) Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914).
5) H. Kauffmann, unveröffentlicht.

Homologe Alkyljodide		V^0_M beob-achtet	V^0_M Δ	V^0_M be-rechnet	V^{20}_M beob-achtet	V^{20}_M Δ	V^{20}_M be-rechnet
Methyljodid[1][2]	CH_3J	60,8		60,6	62,3		62,3
			18,0			18,3	
Aethyljodid[1][3]	C_2H_5J	78,8		78,6	80,6		80,4
			16,6			16,8	
Propyljodid[1] .	C_3H_7J	95,4		95,6	97,4		97,6
			16,5			16,7	
Butyljodid[4] .	C_4H_9J	111,9		112,2	114,1		144,4
			16,8			17,1	
Amyljodid[4] .	$C_5H_{11}J$	128,7		128,7	131,2		131,1
			16,0			16,2	
Hexyljodid[4] .	$C_6H_{13}J$	144,7		145,0	147,4		147,6
			16,7			17,0	
Heptyljodid[1] .	$C_7H_{15}J$	161,4		161,2	164,4		164,1
			16,0			16,2	
Octyljodid[1] .	$C_8H_{17}J$	177,4		177,4	180,6		180,5

Erstreckt sich die Gültigkeit der Formeln auch auf die hohen Homologen, so müssen diese sich schließlich rein additiv verhalten und dann die Berechnung von Atomkonstanten ermöglichen. Für letztere ergeben sich unter dieser Voraussetzung die Zahlen:

Atomvolumen.

	Chlor	Brom	Jod
Bei 0° . .	24,11	26,95	35,23
Bei 20° . .	24,80	27,08	35,51

Hieraus berechnet sich für den Ersatz von Wasserstoff durch Chlor eine Volumzunahme von 8,78 ccm bei 0° und von 8,77 ccm bei 20°, welche jedoch nur von hohen Homologen erreicht wird. Bei den niederen ist sie erheblich geringer.

§ 30. **Einfluß von Häufungen.** Das Wachstum des Molekularvolumens gestaltet sich viel weniger regelmäßig, wenn die Vergrößerung des Kohlenstoffskeletts nicht auf einer Verlängerung, sondern auf einer Verzweigung der Kette beruht. Handelt es sich um zunehmende Verzweigung in Methyl, so kommen typische Häufungserscheinungen zur Geltung, welche das Wachstum weit über seinen gewöhnlichen Betrag steigern können, wie aus folgendem Beispiel hervorgeht.

Während der Eintritt des ersten Methyls in das Methylchlorid noch einen einigermaßen normalen Anstieg bewirkt, schießen beim nun einen

---

[1]) Dobriner, A. **248**, 23 (1888).
[2]) Patterson u. Thomson, Soc. **93**, 355 (1908).
[3]) Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914).
[4]) Karvonen, C. **1912**, II, 1266.

Methylhäufung		V_M^0	Δ	V_M^{20}	Δ
Methylchlorid[1]	CH_3Cl	53,0		55,1	
			16,7		16,8
Aethylchlorid[2]	CH_3CH_2Cl	69,7		71,9	
			18,8		19,3
Isopropylchlorid[2]	$(CH_3)_2CHCl$	88,5		91,2	
			18,6		18,9
Tertiärbutylchlorid[2] . . .	$(CH_3)CCl$	107,1		110,1	

Verzweigungspunkt schaffenden Eintritt des zweiten und dritten die Werte des Wachstums weit über die normalen hinaus. Die sich dahinter versteckende Gesetzmäßigkeit zieht ihre Kreise auch in anderen Stoffklassen, so in den Säureestern, welche Anstiege von ähnlicher Größenordnung aufweisen.

Methylhäufung		V_M^0	Δ	V_M^{20}	Δ
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	95,3		97,8	
			16,6		16,9
Propionsäureäthylester . . .	$CH_3CH_2CO_2C_2H_5$	111,9		114,7	
			18,5		18,8
Isobuttersäureäthylester[3] . .	$(CH_3)_2CHCO_2C_2H_5$	130,4		133,5	
			18,3		19,0
Trimethylessigsäureäthylester[4]	$(CH_3)_3CCO_2C_2H_5$	148,7		152,5	

Die besondere eurogene Rolle des Methyls äußert sich darin, daß im Gegensatz zu ihm andere Alkyle Werte liefern, die sich trotz der verzweigten Struktur wenigstens annäherungsweise nach den für die normalen Verbindungen gültigen Formeln berechnen lassen. So erhält man aus den im vorangehenden Paragraphen aufgeführten Formeln für das Triäthylmethylchlorid $(C_2H_5)_3$ CCl den Wert von V_M^{20} zu 154,1 ccm, während die Beobachtung 154,9 ccm ergibt. Die Differenz zwischen Formel und Beobachtung beträgt hier nur 0,8 ccm, dagegen im Falle der Methylhäufung, also beim Tertiärbutylchlorid, 110,1 minus 104,9 oder 5,2 ccm.

Der Bau aller dieser Formeln lehrt, daß eigentliche und allgemein brauchbare Atomkonstanten, selbst wenn man mit grober Annäherung zufrieden ist, sich nicht aufstellen lassen. Dasselbe lehren die Häufungserscheinungen, wie an Chlorverbindungen dargelegt sei, bei welchen mit jedem neu hinzukommenden Halogenatom das Molekularvolumen um den gleichen Betrag wachsen sollte.

Der Eintritt des zweiten Chloratoms neben das erste verrät noch keine Besonderheit, denn die von ihm veranlaßte Volumzunahme ist fast

[1]) Vincent u. Delachanal, Bl. **31**, 11 (1878).
[2]) Perkin, J. pr. [2] **31**, 491, 492, 493 (1885).
[3]) Elsässer, A. **218**, 333 (1883).
[4]) Butlerow, A. **173**, 372 (1874). — Richard, A. ch. [8] **21**, 323 (1910).

Chlorderivate des Methans		V_M^0	Δ	V_M^{20}	Δ
Methylchlorid	CH_3Cl	53,0		55,1	
			9,3		8,9
Methylenchlorid[1]	CH_2Cl_2	62,3		64,0	
			15,9		16,2
Chloroform[2]	$CHCl_3$	78,2		80,2	
			16,0		16,4
Tetrachlorkohlenstoff[3] . .	CCl_4	94,2		96,6	

normal. In der Tat kann man mit den für das Chlor gegebenen Atomkonstanten unter Anbringung des gleichen $n+2$ als Nenner enthaltenden Korrektionsgliedes das Molekularvolumen des Methylenchlorids ziemlich genau vorausberechnen. Man findet so 61,9 ccm bei 0° und 63,9 ccm bei 20°, also Werte, die von den experimentellen nur unerheblich abweichen. *Die Häufungserscheinungen machen sich erst beim Eintritt des dritten und vierten Chloratoms in vollem Maße bemerkbar.* Sie sind sehr ausgeprägt und so gewaltig ausgebildet, daß die Volumzunahme rund doppelt so groß ausfällt wie sonst.

Daß es ganz vorzugsweise erst der Eintritt des dritten und vierten Substituenten ist, der die außerordentliche Volumsteigerung hervorruft, kann man schön aus dem Verhalten der Chlorderivate des Essigesters ersehen:

Chlorderivate des Essigesters		V_M^{20}	Δ
Essigsäureäthylester	$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$	97,8	
			8,0
Monochloressigsäureäthylester[3] . .	$CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$	105,8	
			16,6
Dichloressigsäureäthylester[3] . . .	$CHCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$	122,4	
			16,1
Trichloressigsäureäthylester[3] . . .	$CCl_3 \cdot CO_2C_2H_5$	138,5	

Das Karbäthoxyl ist in diesen Substanzen als erster Substituent aufzufassen, und erst wenn zwei oder drei Chloratome neben es zu sitzen kommen, brechen die Häufungserscheinungen sich mit voller Kraft Bahn.

§ 31. **Häufungen von Aethyl und Propyl.** Geschieht der Aufstieg in den homologen Reihen durch Einführung nicht von Methyl, sondern eines anderen Alkyls, so bietet sich das Wachstum des Molekularvolumens unter neuen Gesichtspunkten dar. Die Häufungserscheinungen, d. h. die übermäßigen Volumzunahmen gehen zurück, wie folgendes Beispiel zeigt, in welchem es sich um Ansammlung von Aethyl handelt:

[1]) Perkin, J. pr. [2] **32**, 571 (1885).
[2]) Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914). C. **1915**, I, 109.
[3]) Brühl, A. **203**, 21, 22 (1880).

Aethylhäufung		V_M^{20}	Δ
Methylchlorid	$ClCH_3$	55,1	
			33,0
Propylchlorid[1] . . .	$ClCH_2(C_2H_5)$	88,1	
			2 × 33,4
Triäthylchlormethan[2] .	$ClC(C_2H_5)_3$	154,9	

Die zuletzt eingeführten Aethyle verhalten sich nicht wesentlich anders als das zuerst eingetretene. Der Zuwachs beträgt im Durchschnitt etwas über 33 ccm und weicht von dem der Differenz C_2H_4 entsprechenden theoretischen Werte 32,54 nur wenig ab. Aehnlich ist die Sachlage bei der Ansammlung von Propyl:

Propylhäufung		V_M^{20}	Δ
Methylchlorid	$ClCH_3$	55,1	
			49,7
Butylchlorid[1]	$ClCH_2(C_3H_7)$	104,7	
			2 × 48,3
Tripropylchlormethan[3] . . .	$ClC(C_3H_7)_3$	201,2	
Aethylchlorid	$Cl(CH_3)CH_2$	71,9	
			50,5
Chlor-2-pentan[4]	$Cl(CH_3)CH(C_3H_7)$	122,4	
			48,6
Methyldipropylchlormethan[3] .	$Cl(CH_3)C(C_3H_7)_2$	171,0	

Der Anstieg bewegt sich ganz in der Nähe des aus C_3H_6 berechneten Betrags 48,81. Zum Teil spielen in diese Substanzen mit Methyl gemischte Häufungen herein. Dieser Umstand scheint von untergeordneter Bedeutung, denn selbst wenn zwei Methyle an der Ansammlung teilnehmen, üben Aethyl und Propyl keinen steigernden Einfluß aus:

Gemischte Häufungen		V_M^{20}	Δ
Isopropylchlorid	$Cl(CH_3)_2CH$	91,2	
			32,0
Tertiäramylchlorid[5]	$Cl(CH_3)_2C(C_2H_5)$	123,2	
			48,5
Dimethylpropylchlormethan[2] .	$Cl(CH_3)_2C(C_3H_7)$	139,7	
			46,5
Dimethylisopropylchlormethan[6]	$Cl(CH_3)_2C(iC_3H_7)$	137,7	

[1] Karvonen, C. **1912**, II, 1266.
[2] Schreiner, J. pr. [2] **82**, 292 (1910).
[3] Halse, J. pr. [2] **89**, 451 (1914).
[4] Przewalski, Ж. **41**, 464 (1909). C. **1909**, II, 794.
[5] Perkin, J. pr. [2] **31**, 494 (1885).
[6] Pawlow, A. **196**, 125 (1879).

Die unter Δ verzeichneten Zahlen, die diesmal die Differenz gegen die oberste Substanz angeben, weisen eher darauf hin, daß dieser Einfluß umgekehrt ein erniedrigender ist. Zur besonderen Betonung des eigentümlichen Verhaltens verzweigter Radikale ist hier noch das Dimethyl-isopropyl-chlormethan angereiht, das schlagend die Ungeeignetheit des Isopropyls zu Häufungserscheinungen kennzeichnet, da der von diesem Radikal hervorgerufene Anstieg ganz beträchtlich hinter dem normalen Betrage 48,81 zurückbleibt.

Häufig beobachtet man, daß das als erstes eintretende Alkyl das Molekularvolumen etwas zu stark vergrößert, daß die Wirkung des zweiten in der Schwebe bleibt, und daß erst die des dritten ausgesprochen zu niedrig ausfällt. An vielen Alkoholen bewährt sich diese Regel sehr gut:

Aethylhäufung		V_M^{20}	Δ
Methylalkohol [1]	$HO \cdot CH_3$	40,5	
Propylalkohol [2]	$HO \cdot CH_2(C_2H_5)$	74,8	34,3 = 2 × 17,4
Diäthylkarbinol [3]	$HO \cdot CH(C_2H_5)_2$	107,1	32,3 = 2 × 16,2
Triäthylkarbinol [4]	$HO \cdot C(C_2H_5)_3$	138,5	31,4 = 2 × 15,7

Ob wie hier jedesmal das gleiche Alkyl oder ob wie im nachstehenden Beispiel verschiedene eintreten, scheint für die Regel belanglos:

Gemischte Häufung		V_M^{20}	Δ
Methylalkohol [1]	$HO \cdot CH_3$	40,5	
Butylalkohol [5]	$HO \cdot CH_2(C_3H_7)$	91,5	51,0 = 3 × 17,0
Aethylpropylkarbinol [6]	$HO \cdot CH(C_3H_7)(C_2H_5)$	124,4	32,9 = 2 × 16,5
Diäthylpropylkarbinol [7]	$HO \cdot C(C_3H_7)(C_2H_5)_2$	155,4	31,0 = 2 × 15,5

Die anderen Alphyle, natürlich mit Ausnahme des Methyls, dürften sich dem Aethyl und Propyl ähnlich verhalten; das Tatsachenmaterial ist aber noch zu lückenhaft, um nähere Einblicke in Einzelheiten zu gestatten.

§ 32. **Weitere Häufungserscheinungen.** Ist die Dichte des ersten Glieds einer homologen Reihe kleiner als die Grenzdichte, so sollte die der höheren Glieder stetig anwachsen. Sind jedoch starke Häufungs-

[1]) Klason u. Norlin, C. **1906**, II, 1480.
[2]) Doroszewski u. Roshdostwenski, ж. **41**, 1428 (1909). C. **1910**, I, 812.
[3]) Grignard, C. **1901**, II, 623.
[4]) Barataeff u. Saytzeff, J. pr. [2] **34**, 465 (1886).
[5]) Brühl, A. **203**, 16 (1880).
[6]) Pickard u. Kenyon, Soc. **103**, 1923 (1913). C. **1914**, I, 336.
[7]) Halse, J. pr. [2] **89**, 451 (1914). — Sokolow, J. pr. [2] **39**, 440 (1889).

erscheinungen im Spiel, so kann zunächst ein Fallen des Wertes stattfinden, das erst später einem Steigen Platz macht. Die Fettsäurenitrile sind ein solches Beispiel:

Fettsäurenitrile		d_4^0	V_M^0	Δ
Acetonitril[1]) .	$CH_3 \cdot CN$	0,8034	51,1	
				17,6
Propionitril[1]) .	$C_2H_5 \cdot CN$	0,8020	68,7	
				16,3
Butyronitril[2]) .	$C_3H_7 \cdot CN$	0,8124	85,0	
				16,8
Valeronitril[3]) .	$C_4H_9 \cdot CN$	0,8164	101,8	

Das Propionitril hat entgegen der allgemeinen Regel eine kleinere Dichte als die ihm vorangehende Substanz und stört den regelrechten

Cyan in Häufungen		V_M^{20}	Δ
Capronitril[4])	$C_5H_{11} \cdot CN$	120,7	5,5
Pentan	C_5H_{12}	115,2	
Cyanessigester[5])	$(CO_2C_2H_5)CH_2 \cdot CN$	106,5	8,7
Essigester	$(CO_2C_2H_5)CH_3$	97,8	
Malonitril[6])	$(CN)CH_2 \cdot CN$	62,2	9,7
Acetonitril[1])	$(CN)CH_3$	52,5	
Laktonitril[2])	$(CH_3)(HO)CH \cdot CN$	72,0	13,7
Aethylalkohol[7])	$(CH_3)(HO)CH_2$	58,3	
Acetoncyanhydrin[8])	$(CH_3)_2(HO)C \cdot CN$	91,4	14,7
Isopropylalkohol	$(CH_3)_2(HO)CH$	76,7	
Cyanisobernsteinsäureäthylester[9]) . .	$(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2C \cdot CN$	186,2	14,7
Isobernsteinsäureäthylester[10]) . . .	$(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2CH$	171,5	

[1]) Ter-Gazarian, C. **1906**, II, 105.
[2]) Turner u. Merry, Soc. **97**, 2069 (1910).
[3]) Lieben u. Rossi, A. **158**. 171 (1871).
[4]) Frankland u. Kolbe, A. **65**, 302 (1848).
[5]) Walden, Ph. Ch. **55**, 222 (1906).
[6]) Walden u. Swinne, Ph. Ch. **89**, 717 (1912). Aus den Werten bei höherer Temperatur durch Extrapolation berechnet.
[7]) Klason u. Norlin, C. **1906**, II, 1480.
[8]) Ultée, B. **39**, 1856 (1906).
[9]) Haller, C. r. **138**, 440 (1904).
[10]) Perkin, Soc. **45**, 510 (1884).

Verlauf des Anstiegs im Molekularvolumen. Seine Dichte ist zu klein und sein Molekularvolumen zu groß, weil in ihm Methyl und Cyan, beides Eurogene, an das nämliche Kohlenstoffatom gekettet sind. Weitere ähnliche Beispiele sind die Alkohole, Acetale und Thioäther.

Bei der Ausbildung von Häufungserscheinungen wirken oft die verschiedenartigsten Eurogene zusammen. In Hinsicht auf die soeben genannten Nitrile sei dies am Cyan näher dargelegt, das bei dieser Gelegenheit sich als sehr wirksam zu erkennen gibt. In der auf S. 74 unten stehenden Tabelle bedeuten die Zahlen der letzten Spalte die Erhöhung des Molekularvolumens, welche beim Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Cyan eintritt. Diese Erhöhung beträgt in den niederen Fettsäurenitrilen etwa 6 ccm und noch weniger und wächst in den hochmolekularen Vertretern auf nahezu 10 ccm an.

Das Cyan ist hier gehäuft mit sich selbst, mit Karbäthoxyl, mit Methyl und mit Hydroxyl, und wieder entpuppt sich die Regel, daß *ein Eurogen da, wo es als dritter oder vierter Genosse an einer Häufung teilnimmt, einen hochgesteigerten Einfluß entfaltet.*

Ausgehend von dieser Regel kann man nun leicht feststellen, ob eine Atomgruppe ein Eurogen ist oder nicht. Man führt sie als dritten oder vierten Genossen neben beliebige andere Eurogene ein und vergleicht den Volumzuwachs mit dem, der eintritt, wenn sie lediglich für sich allein am Ende einer Kohlenstoffkette eingeführt wird. Auf diesem Wege läßt sich nachweisen, daß z. B. die Nitrogruppe ein sehr starkes Eurogen ist:

Nitroverbindungen		V_M^{20}	Δ
Nitroisopentan[1]	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2 \cdot NO_2$	121,9	5,5
Isopentan	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	116,4	
Chlorpikrin[1]	$Cl_3C \cdot NO_2$	99,4	19,2
Chloroform	Cl_3CH	80,2	

§ 33. **Einfluß des Hydroxylsauerstoffs.** Wären nur rein räumliche Vorstellungen maßgebend, so wäre zu erwarten, daß jede Einverleibung eines neuen Atoms das Volumen des Moleküls vergrößert. Das Molekularvolumen fügt sich auch tatsächlich in den allermeisten Fällen dieser Ueberlegung; nur bei einer Klasse von Stoffen tritt schroff das Gegenteil ein, und das ist die große und wichtige Klasse der Alkohole. Die Einverleibung des Sauerstoffs in ein Paraffin bewirkt eine Erniedrigung des Molekularvolumens, welche bei den niederen Alkoholen 6 ccm und noch mehr ausmacht und sich bei den höheren Gliedern auf 4 ccm er-

[1]) Brühl, Ph. Ch. 16, 214, 216 (1895).

		V_M^{20}	Einfluß des Hydroxylsauerstoffs
Amylalkohol[1]	$C_4H_9CH_2 \cdot OH$	108,2	7,0
Pentan	$C_4H_9CH_3$	115,2	
Hexylalkohol[1]	$C_5H_{11}CH_2 \cdot OH$	124,8	5,7
Hexan	$C_5H_{11}CH_3$	130,5	
Heptylalkohol[1]	$C_6H_{13}CH_2 \cdot OH$	141,6	4,9
Heptan	$C_6H_{13}CH_3$	146,5	
Octylalkohol[1]	$C_7H_{15}CH_2 \cdot OH$	157,8	4,8
Oktan	$C_7H_{15}CH_3$	162,6	
Nonylalkohol[2]	$C_8H_{17}CH_2 \cdot OH$	174,2	4,4
Nonan	$C_8H_{17}CH_3$	178,6	
Decylalkohol[2]	$C_9H_{19}CH_2 \cdot OH$	190,7	4,0
Decan	$C_9H_{19}CH_3$	194,7	
Chloräthylalkohol[3]	$ClCH_2CH_2 \cdot OH$	67,2	4,7
Aethylchlorid	$ClCH_2CH_3$	71,9	
Chlorpropylalkohol[3]	$ClCH_2CH_2CH_2 \cdot OH$	83,6	4,1
Propylchlorid	$ClCH_2CH_2CH_3$	88,1	
Aethänolamin[4]	$NH_2CH_2CH_2 \cdot OH$	59,8	6,2
Aethylamin[5]	$NH_2CH_2CH_3$	66,0	
Aethylathonolamin[4]	$C_2H_5NHCH_2CH_2 \cdot OH$	97,5	6,1
Diäthylamin[5]	$C_2H_5NHCH_2CH_3$	103,6	
Acetol[6]	$CH_3COCH_2 \cdot OH$	68,5	4,8
Aceton	CH_3COCH_3	73,3	
Glykol[7]	$HOCH_2CH_2 \cdot OH$	55,6	2,7
Aethylalkohol	$HOCH_2CH_3$	58,3	
Glyzerin[8]	$HOCH_2CH_2(OH)CH_2 \cdot OH$	73,0	+ 0,5
Trimethylenglykol[9]	$HOCH_2CH_2CH_2 \cdot OH$	72,5	− 2,3
Propylalkohol	$HOCH_2CH_2CH_3$	74,8	

[1]) Zander, A. **224**, 81 u. f. (1884).
[2]) Krafft, B. **16**, 1717 (1883); B. **19**, 2221 (1886).
[3]) Karvonen. C. **1912**, II, 1266.
[4]) Knorr, B. **30**, 912 (1897). — Matthes, A. **315**, 108 (1901).
[5]) Perkin, Soc. **55**, 691 (1889). [6]) Kling, A. ch. [8], **5**, 471 (1905).
[7]) de Forcrand, C. r. **132**, 569 (1901). — Schwers, C. **1909**, I, 515.
[8]) Kailan, Z. anal. **51**, 81 (1912). [9]) Zander, A. **214**, 180 (1882).

mäßigt. Die Erniedrigung ist sehr groß und überschreitet weit die Fehlergrenzen. Sie ist auf die starke Assoziation zurückzuführen, denn sie besteht nur beim Hydroxylsauerstoff und ist beim Aethersauerstoff völlig verschwunden. Der Uebergang von einem Paraffin zu einem Aether erhöht das Molekularvolumen regelrecht, z. B. der vom Pentan zum Methylbutyläther von 115,2 auf 118,4 und der vom Hexan zum Aethylbutyläther von 130,5 auf 136,2, je bei 20°.

Die vom Hydroxylsauerstoff hervorgerufene Verkleinerung läßt sich an den verschiedenartigsten Alkoholen feststellen und beruht auf einer so durchgreifenden Ursache, daß sie von den Einflüssen anderer Substituenten nur selten überdeckt wird. In der auf S. 76 stehenden Tabelle kennzeichnet die letzte Spalte diese Verkleinerungen bei primären Alkoholen.

Diese das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs ausdrückende Differenzen sind ziemlich schwankend. Von Interesse sind die den Beschluß der Tabelle bildenden Glykole. An ihnen zeigt sich, daß die Einverleibung des zweiten Hydroxylsauerstoffs viel weniger stark erniedrigt, und daß die des dritten sogar eine, wenn auch nur geringe Erhöhung veranlassen kann.

		V_M^{20}	Einfluß des Hydroxylsauerstoffs
Diäthylpropylkarbinol[1] . .	$(C_2H_5)_2(C_3H_7)C \cdot OH$	155,4	-4,8
3-Aethylhexan[2]	$(C_2H_5)_2(C_3H_7)CH$	160,2	
Milchsäureäthylester[3] . .	$(CO_2C_2H_5)(CH_3)CH \cdot OH$	114,1	0,6
Propionsäureäthylester . .	$(CO_2C_2H_5)(CH_3)CH_2$	114,7	
Laktonitril[4]	$(CN)(CH_3)CH \cdot OH$	71,9	+ 1,3
Propionitril[5]	$(CN)(CH_3)CH_2$	70,6	
Essigsäure	$CH_3CO \cdot OH$	57,2	+ 0,7
Acetaldehyd[6]	$CH_3CO \cdot H$	56,5	
Propionsäure	$CH_3CH_2CO \cdot OH$	74,7	+ 2,7
Propionaldehyd[7]	$CH_3CH_2CO \cdot H$	72,0	

[1]) Sokolow, J. pr. [2] **39**, 440 (1889).
[2]) L. Clarke, Am. Soc. **34**, 674 (1912).
[3]) Walden u. Swinne, Ph. Ch. **79**, 723 (1912).
[4]) Turner u. Merry, Soc. **97**, 2069 (1910).
[5]) Ter-Gazarian, C. **1906**, II, 105.
[6]) Walden, Ph. Ch. **55**, 219 (1906).
[7]) Brühl, A. **203**, 13 (1880).

Nimmt das Hydroxyl an Häufungen teil, so bietet sich, da dasselbe zu den Eurogenen gehört, der Einfluß des Sauerstoffs in einem ganz anderen Bilde dar. Nun ruft die Einverleibung je nachdem nur noch schwache Erniedrigungen und unter Umständen sogar nicht unbeträchtliche Steigerungen hervor. Siehe die Tabelle auf Seite 77.

Solange nur Alkyle sich an der Häufung beteiligen, bleiben die starken Erniedrigungen bestehen, und erst wenn Eurogene wie etwa CN oder $CO_2C_2H_5$ hinzutreten, ändert sich das Bild. Die Differenzen können nun positiv werden und wie in den Karbonsäuren, wo sich Hydroxylsauerstoff mit Karbonylsauerstoff häuft, kräftig anschwellen.

§ 34. **Einfluß des Aminstickstoffs.** Verhältnissen, die an jene bei Alkoholen erinnern, begegnen wir bei den primären Aminen. Die Einführung einer Aminogruppe vergrößert das Molekül um ein Stickstoff- und ein Wasserstoffatom, und daher wäre zu gewärtigen, daß infolgedessen das Molekularvolumen allermindestens um das Atomvolumen des Wasserstoffs, also um etwa 16 ccm anwächst (vgl. § 25). Die Zunahme bleibt jedoch sehr weit unter diesem Werte und ist so geringfügig, daß sie bei den Anfangsgliedern der Reihe homologer primärer Alkylamine höchst wahrscheinlich sogar in eine Volumverminderung umschlägt. Wie sich die Verhältnisse bei denjenigen Aminen, für welche sie sich genügend genau berechnen läßt, gestalten, kann aus folgenden Beispielen ersehen werden. Die letzte Spalte, die die Ueberschrift: Einfluß des Eintritts von NH_2 trägt, enthält die Werte der Zunahme.

Primäre Amine		V_M^{20}	Einfluß des Eintritts von NH_2
Isoamylamin[1]	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2 \cdot NH_2$	116,1	0,3
Isopentan	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	116,4	
Hexylamin[2]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2$	131,8	+ 1,3
Hexan	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	130,5	
Aethanolamin[3]	$HOCH_2CH_2 \cdot NH_2$	59,8	+ 1,5
Aethylalkohol	$HOCH_2CH_3$	58,3	
Aminoäthyläther[4]	$C_2H_5OCH_2CH_2 \cdot NH_2$	104,7	+ 0,9
Aethyläther	$C_2H_5OCH_2CH_3$	103,8	

[1]) Turner u. Merry, Soc. 97, 2069 (1910).
[2]) Jäger, Z. a. Ch. 101, 95 (1917).
[3]) Knorr, B. 30, 912 (1897).
[4]) Knorr u. G. Meyer, B. 38, 3136 (1905).

Rechnen wir mit einer durchschnittlichen Zunahme und nehmen deren Wert zu rund 1 ccm an, benützen wir ferner als Atomvolumen des Wasserstoffs die Zahl 16 ccm, so entfällt auf das Atomvolumen des Stickstoffs der Betrag von 1—16 oder —15 ccm. Wenn auch diese Rechenweise zweifellos keinen Anspruch auf Genauigkeit machen darf, so folgt aus ihr dennoch mit Sicherheit, daß *der Eintritt der Aminogruppe von einer starken Volumkontraktion begleitet ist.*

Die Ursache der Kontraktion liegt im dreiwertigen Aminstickstoff und besteht ebenso, nur etwas gemildert, in den sekundären und tertiären Aminen. Die in die letzte Spalte eingeschriebenen Zahlen sind auf dem gleichen Wege wie in der vorangehenden Tabelle ermittelt.

Sekundäre Amine		V_M^{20}	Einfluß des Eintritts von $NH(CH_3)$
Methyl-isoamylamin[1] .	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2 \cdot NH(CH_3)$	135,9	+ 19,5
Methyl-äthanolamin[2] .	$HOCH_2CH_2 \cdot NH(CH_3)$	80,1	+ 21,8
Methylamino-äthyläther[3]	$C_2H_5OCH_2CH_2 \cdot NH(CH_3)$	123,3	+ 19,5

Wird die durchschnittliche Zunahme bei der Einführung von $NH(CH_3)$ zu 20,3 ccm und das Raumäquivalent von CH_2 zu 16,3 ccm angenommen, so ergibt sich das Atomvolumen des Stickstoffs diesmal zu 20,3—16,3—16,0, also zu —12 ccm.

Tertiäre Amine		V_M^{20}	Einfluß des Eintritts von $N(CH_3)_2$
Dimethyl-amylamin[4]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	155,0	+ 39,8
Dimethyl-äthanolamin[2]	$HOCH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	100,5	+ 42,2
Dimethylamino-äthyläther[3] . . .	$C_2H_5OCH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	145,4	+ 41,6
Dimethylamino-propylmethyläther[5]	$CH_3OCH_2CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	144,3	+ 42,1
Dimethylamino-butylmethyläther[5] .	$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	159,5	+ 41,1
Tetramethyldiamino-pentamethylen[5]	$(CH_3)_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CH_3)_2$	197,4	2 × 41,1
Tetramethyldiamino-hexamethylen[5]	$(CH_3)_2N \cdot (CH_2)_6 \cdot N(CH_3)_2$	214,8	2 × 42,1
Tetramethyldiamino-heptamethylen[5]	$(CH_3)_2N \cdot (CH_2)_7 \cdot N(CH_3)_2$	229,3	2 × 41,4

Die durchschnittliche Zunahme bei der Einführung von $N(CH_3)_2$ kann man gleich 41,5 ccm setzen und findet dann das Atomvolumen des

[1]) Löffler u. Lukowsky, B. **43**, 2043 (1910).
[2]) Matthes, A. **315**, 108 (1901).
[3]) Knorr u. Meyer, B. **38**, 3136 (1905).
[4]) Willstätter u. Waser, B. **43**, 1182 (1910)
[5]) H. Th. Clarke, Soc. **103**, 1689 (1913).

Stickstoffs zu 41,5—32,5—16,0 oder —7 ccm. Diese und die vorangehenden Durchschnittszahlen sind natürlich nur rohe Annäherungen; sie lehren aber deutlich, daß der Aminstickstoff in wechselvoller Weise das Volumen verringert, und zwar am stärksten im primären und am schwächsten im tertiären Amin.

Teilnahme des Stickstoffs an Häufungen ändert wieder das Bild. Der zusammenziehenden Wirkung stemmen sich nun eurogene Einflüsse entgegen.

		V_M^{20}	Einfluß des Eintritts v. NH_2 oder $NH(CH_3)$ oder $N(CH_3)_2$
Sekundäramylamin[1]	$CH_3CH_2CH_2{-}CH{<}^{NH_2}_{CH_3}$	118,0	2,8
Alaninäthylester[2]	$CH_3{-}CH{<}^{NH_2}_{CO_2C_2H_5}$	120,0	5,3
α-Amino-i-buttersäuremethylester[3] .	$^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}^{NH_2}_{CO_2CH_3}$	120,7	5,9
α-Methylamino-propionsäureäthylester[4]	$CH_3{-}CH{<}^{NH(CH_3)}_{CO_2C_2H_5}$	140,2	25,5
Dimethylamino-acetonitril[5]	$CH_2{<}^{N(CH_3)_2}_{CN}$	97,2	44,7

Die Zunahmen sind erheblich größer als sonst, und in allen drei Gattungen von Aminen hat somit die Häufung die Volumkontraktion abgestumpft. Die verschiedenen Aminogruppen sind demnach wahre Eurogene.

Eigentümlicherweise hängt die eurogene Wirksamkeit der Aminogruppen wesentlich von der Natur des Häufungsgenossen ab und kann manchmal ganz verschwinden oder selbst ins Gegenteil umschlagen. Ein solcher widerspenstiger Häufungsgenosse ist der Karbonylsauerstoff der Säureamide.

Während die Häufung des Karbonylsauerstoffs mit OH, wie wir bei den Säuren sahen, das Molekularvolumen stark ausweitet, stellen sich hier bei der Häufung mit NH_2 oder $NH(CH_3)$ kaum andere Werte ein als bei Verbindungen mit ungehäufter Struktur. Bei der Häufung mit $N(CH_3)_2$ besteht nicht nur keine Eurogenie, sondern sogar eine große unverkennbare Depression; gegenüber der oben angegebenen durchschnittlichen Zunahme von 41,5 ccm ist die beim Dimethylacetamid erhaltene um nicht

[1] Kursanoff, Ж. 30, 269 (1898).
[2] E. Fischer, B. 34, 442 (1901).
[3] Franchimont u. Friedmann, C. 1908, II, 39.
[4] Zelinsky u. Annenkoff, H. 73, 462 (1911).
[5] Eschweiler, A. 279, 44 (1894).

Säureamide[1])		V_M^{20}	Einfluß des Eintritts von NH_2 oder $NH(CH_3)$ oder $N(CH_3)_2$
Acetamid[2])	$O{=}C{<}^{NH_2}_{CH_3}$	56,2	− 0,3
Propionamid[2])	$O{=}C{<}^{NH_2}_{C_2H_5}$	72,6	+ 0,6
Aethylurethan[2])	$O{=}C{<}^{NH_2}_{OC_2H_5}$	82,2	+ 1,9
Methylkarbaminsäuremethylester[3])	$O{=}C{<}^{NH(CH_3)}_{OCH_3}$	83,6	22,0
Methylkarbaminsäureäthylester[3])	$O{=}C{<}^{NH(CH_3)}_{OC_2H_5}$	102,3	22,0
Dimethylacetamid[4])	$O{=}C{<}^{N(CH_3)_2}_{CH_3}$	92,3	35,8

weniger als 5,7 ccm zu klein. Dieses eigentümliche Verhalten der Säureamide beruht wohl bis zu einem gewissen Grad auf deren hoher Assoziation; auffällig bleibt aber, daß gerade die $N(CH_3)_2$-Gruppe am kräftigsten herabdrückt, denn die Einführung von Alkyl in die NH_2-Gruppe pflegt umgekehrt die Assoziation abzuschwächen. Welche anderen Faktoren hier die allgemeinen Regeln durchkreuzen, ist noch unklar. Wir werden noch Gelegenheit haben, hierauf und auf weitere Besonderheiten der Aminogruppen einzugehen.

§ 35. **Einfluß der Aethylen- und der Acetylenbindung.** Wegnahme zweier Wasserstoffatome unter Erzeugung einer Doppelbildung setzt das Molekularvolumen herab, jedoch lange nicht in dem Maße wie der Raumerfüllung des Wasserstoffs entspricht. Diese Raumerfüllung beträgt nach § 25 bei den Paraffinen 30,66 ccm bei 0° und 32,05 ccm bei 20°, und die Tatsache, daß die Verkleinerung des Molekularvolumens ausnahmslos nur Bruchteile dieser Werte ausmacht, beweist klar, daß die Doppelbindung keine nebensächliche Rolle spielt. Es geht von ihr ein stark vergrößernder Einfluß aus, und um diesen zahlenmäßig zu erfassen, betrachtet man am besten zunächst die hochmolekularen Olefine mit endständiger Doppelbindung und unverzweigter Kette. Krafft hat mehrere derselben untersucht; aus seinen Beobachtungen berechnet sich, daß sie sich übereinstimmend verhalten. Sie haben im Durchschnitt bei 0° ein um 4,73 und bei 20° ein um 4,89 ccm kleineres Molekularvolumen als

[1]) Einige der hier aufgezählten Substanzen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest; ihr V_M^{20} wurde daher durch Extrapolation berechnet.

[2]) Turner u. Merry, Soc. **97**, 2069 (1910).

[3]) O. Schmidt, Ph. Ch. **58**, 515 (1907).

[4]) Brühl, Ph. Ch. **22**, 388 (1893).

der gesättigte Kohlenwasserstoff und weichen von diesem Mittelwert sogar um weniger ab, als die Versuchsfehler ausmachen. Das Raumäquivalent, d. h. der vergrößernde Einfluß der Aethylenbindung ist hier also bei 0° gleich 30,66—4,73 oder 25,93 ccm und bei 20° gleich 32,05—4,89 oder 27,16 ccm.

Allylverbindungen		V_M^{20}	Δ	Einfl. der Doppelbindung
Ceten[1]	$CH_2=CH-C_{14}H_{29}$	287,4	5,0	27,1
Diallyl[2]	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	119,2	2×5,6	26,4
Allylessigsäure[3][4]	$CH_2=CH-CH_2CH_2COOH$	101,9	6,9	25,2
Allylcyanid[4]	$CH_2=CH-CH_2CN$	80,5	6,6	25,5
Allylchlorid[5]	$CH_2=CH-CH_2Cl$	81,9	6,2	25,9
Allylbromid[5]	$CH_2=CH-CH_2Br$	84,9	5,9	26,2
Allyljodid[5]	$CH_2=CH-CH_2J$	91,8	5,5	26,6
Allylamin[6]	$CH_2=CH-CH_2NH_2$	74,9	7,5	24,6
Triallylamin[7]	$(CH_2=CH-CH_2)_3N$	170,7	3×6,2	25,9
Allylalkohol[8]	$CH_2=CH-CH_2OH$	68,1	6,7	25,4
Allylacetat[8]	$CH_2=CH-CH_2OCOCH_3$	107,9	7,0	25,1
Aethylallyläther[8]	$CH_2=CH-CH_2OC_2H_5$	112,5	7,5	24,6
Allyläther[9]	$(CH_2=CH-CH_2)O$	122,4	2×7,4	24,7
Allylkarbinol[10]	$CH_2=CH-CH_2CH_2OH$	85,1	6,4	25,7
Methyl-allyl-propylkarbinol[11]	$CH_2=CH-CH_2C(CH_3)(C_3H_7)OH$	153,5	4,6	27,5
Diallyl-methyl-karbinol[12]	$(CH_2=CH-CH_2)_2C(CH_3)OH$	146,5	2×5,8	26,3
Diallyl-äthyl-karbinol[12]	$(CH_2=CH-CH_2)_2C(C_2H_5)OH$	161,4	2×5,8	26,3

[1]) Krafft, B. **16**, 3020 (1883).
[2]) Zander, A. **214**, 149 (1882).
[3]) Marburg, A. **294**, 133 (1896).
[4]) Eijkmann, C. **1907**, II, 1210.
[5]) Zander, A. **214**, 142, 144, 145 (1882).
[6]) Perkin, Soc. **55**, 697 (1889).
[7]) Zander, A. **214**, 151 (1882). — Tripropylamin nach Turner u. Merry, Soc. **97**, 2069 (1910).
[8]) Brühl, A. **200**, 174, 178, 179 (1879).
[9]) Zander, A. **214**, 146 (1882).
[10]) Demjanow, ж. **24**, 350 (1892).
[11]) Kanonnikoff, J. pr. [2] **32**, 518 (1885).
[12]) Saizew, J. pr. [2] **76**, 98 (1907).

In den anderen ungesättigten Stoffen hat das Raumäquivalent einen anderen in der Regel kleineren Wert. Um bei endständigen Doppelbindungen zu bleiben, betrachten wir eine Reihe von Allylverbindungen. In der vorstehenden Tabelle bedeuten die unter Δ aufgeführten Zahlen den Betrag, um welchen das Molekularvolumen des ungesättigten Stoffes kleiner als das des entsprechenden gesättigten ist. Die letzte Spalte verzeichnet die Werte, welche man bei der Subtraktion dieser Beträge von 32,05 erhält und daher den Einfluß der Doppelbindung, also deren Raumäquivalent messen.

Der Einfluß der Doppelbindung ist hiernach ziemlich wechselnd. Der Mittelwert beträgt 25,8 ccm und wird um mehr als eine Einheit sowohl über- als auch unterschritten. Mit Einbeziehung weiterer Beispiele verschiebt er sich nur unwesentlich. Allgemeine Regeln sind vorläufig nicht zu erkennen, doch scheinen die tieferen Werte bei niederen Molekulargewichten bevorzugt.

Ist die Doppelbindung nicht endständig, so ist das Bild noch verwaschener. Ihr Raumäquivalent wird im großen ganzen um mehrere Einheiten kleiner, schwankt aber viel stärker hin und her. Bei Substanzen mit an die Doppelbindung gekettetem Methyl ist es meistens niedrig, selbst auch dann, wenn dieses Alkyl zweimal am nämlichen Kohlenstoffatom haftet. So berechnet es sich beim 1,1-Dimethylhexen-1, $(CH_3)_2C = CH \cdot C_4H_9$, dessen Molekularvolumen gleich 154,6 ist[1]), zu nur 23,2 ccm.

Noch unklarer liegen die Verhältnisse bei der dreifachen Bindung. Die einzige Aussage, die man machen kann, ist die, daß der Einfluß der Acetylenbindung ungefähr von der Größenordnung des von zwei Aethylenbindungen ist. So hat das Tetradecylacetylen $CH \equiv C \cdot C_{14}H_{29}$ ein Molekularvolumen von 279,1[2]), aus welchem sich durch Vergleich mit dem des Hexadecans der Einfluß der dreifachen Bindung zu 50,8 oder 2×25,4 ccm ergibt[2]).

Wichtig ist die Frage nach dem Verhalten der Aethylenbindung in *konjugierten Systemen*. Zur Beurteilung der Sachlage diene folgende auf Seite 84 stehende Zusammenstellung von solchen ungesättigten Stoffen, in welchen Aethylenbindungen entweder sich selbst oder Karbonylen konjugiert sind.

Bei jenen physikalischen Eigenschaften, bei denen konjugierte Systeme besondere Effekte bedingen, etwa bei der Refraktion und Dispersion, erhebt sich infolge von Konjugationen der Einfluß der Aethylenbindung weit über das gewohnte Maß; er kann auf einen Betrag anwachsen, der das Doppelte oder Dreifache von dem normalen oder noch mehr ausmacht.

---

[1]) *Kishner*, ж. 45, 973 (1913).

[2]) *Krafft* u. *Reuter*, B. 25, 2251 (1892), beobachteten, daß beim Vorhandensein von Methyl, das an einer dreifachen Bindung haftet, das spezifische Gewicht erhöht, also der Einfluß der Acetylenbindung erniedrigt ist.

Aethylenbindung in konjugierten Systemen		V_M^{20}	Δ	Einfluß der Aethylenbindungen
Piperylen[1]	$CH_2=CH-CH=CHCH_3$	99,5	2×7,8	2×24,2
4,4-Dimethylbutadien[2] .	$CH_2=CH-CH=C(CH_3)_2$	114,2	2×8,1	2×24,0
2,4-Dimethylpentadien-1,3[3]	$CH_2=C(CH_3)-CH=C(CH_3)_2$	130,1	2×8,6	2×23,5
Hexadien-2,4[4][1] . . .	$CH_3CH=CH-CH=CHCH_3$	114,0	2×8,2	2×23,8
Hexatrien-1,3,5[5] . . .	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	108,7	3×7,3	3×24,8
Crotonaldehyd[6] . . .	$CH_3CH=CH-CH=O$	82,3	7,4	24,7
Aethylidenaceton[3] . .	$CH_3CH=CH-C(CH_3)=O$	98,1	8,6	23,4
Isobutylidenaceton[7] . .	$(CH_3)_2CHCH=CH-C(CH_3)=O$	132,4	7,8	24,3
Sorbinsäuremethylketon[6]	$CH_3CH=CH-CH=CH-C(CH_3)=O$	123,3	2×8,3	2×23,8
Crotonsäureäthylester[8] .	$CH_3CH=CH-C(OC_2H_5)=O$	124,3	7,9	24,2
Dimethylacrylsäure-methylester[3]	$(CH_3)_2C=CH-C(OCH_3)=O$	122,2	9,8	22,3
Sorbinsäureäthylester[6] .	$CH_3CH=CH-CH=CH-C(OC_2H_5)=O$	146,6	2×9,5	2×22,5
Glutakonsäureäthylester[9][11]	$(CO_2C_2H_5)CH_2-CH=CH-C(OC_2H_5)=O$	176,8	7,2	24,8
Maleinsäureäthylester[10][11]	$O=C(OC_2H_5)-CH=CH-C(OC_2H_5)=O$	161,0	6,4	25,7
Fumarsäureäthylester[10]	$O=C(OC_2H_5)-CH=CH-C(OC_2H_5)=O$	163,6	3,8	28,3

Das auch in die obige Tabelle aufgenommene Sorbinsäuremethylketon ist ein vorzügliches Beispiel hierfür. Von derartigen gewaltigen Exaltationen ist das Molekularvolumen völlig verschont. Der Einfluß der Aethylenbindung ist zwar gleichfalls keineswegs konstant; er schwankt aber nicht mehr und nicht weniger als bei Stoffen mit nur einer einzigen Doppel-

[1]) Reif, B. 41, 2739 (1908).
[2]) Kishner u. Klawikordow, ж. 43, 595 (1911).
[3]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 76, 124, 164 (1910).
[4]) Brühl, B. 41, 3713 (1908).
[5]) Perkin, Soc. 91, 806 (1907).
[6]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 13, 65, 92 (1911). — Butyraldehyd nach: Harries, C. 1916, II, 992.
[7]) Kishner, ж. 45, 987 (1913).
[8]) v. Auwers, B. 45, 2806 (1912).
[9]) Mereshkowski, ж. 46, 517 (1914). C. 1914, II, 1266.
[10]) Knops, A. 248, 190, 193 (1888).
[11]) Perkin, Bernsteinsäureester: J. pr. [2] 32, 560 (1885). — Glutarsäureester: Soc. 53, 567 (1888).

bindung. *Konjugierte Systeme rufen also keine Exaltationen des Molekularvolumens hervor.*

Von den in die Tabelle eingereihten Estern beanspruchen der Malein- und der Fumarsäureester noch besondere Aufmerksamkeit. Die beiden sind einander geometrisch isomer und ein Beleg dafür, daß der Einfluß der Aethylenbindung von der räumlichen Anordnung stark abhängt. Der Fumarsäureester, d. h. die trans-Form, hat das größere Molekularvolumen und zeigt einen auffallend hohen Einfluß der Aethylenbindung.

§ 36. **Einfluß der Sauerstoffdoppelbindung.** Werden von Alkoholen zwei Wasserstoffatome derart weggenommen, daß sich eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ausbildet, somit ein Aldehyd oder Keton entsteht, dann sinkt das Molekularvolumen gleichfalls, jedoch um weniger als beim Zustandekommen einer Aethylenbindung. V_M^{20} beträgt beim Aethylalkohol 58,3 und beim Acetaldehyd 56,5[1]), der Abfall also nur 1,8 ccm. Bei sekundären Alkoholen stellen sich ähnliche Werte ein; so beläuft sich V_M^{20} beim Methylbutylkarbinol[2]) auf 125,3 und beim Methylbutylketon[3]) auf 123,1, der Abfall daher auf 2,2 ccm. Nimmt man als Durchschnittswert für den Abfall die Zahl 2, so ergäbe sich der Einfluß der im Karbonyl enthaltenen Doppelbindung zu rund 30 ccm und als viel stärker als der der Aethylenbindung wäre. Diese Art der Berechnung ist jedoch in Anbetracht der hohen Assoziation, welcher die Alkohole, nicht aber die Aldehyde und Ketone unterliegen, nicht geeignet, ein richtiges Bild zu liefern.

Zweckmäßiger ist es, die Karbonylverbindungen mit Substanzen zu vergleichen, in denen an Stelle des Sauerstoffs zwei Wasserstoffatome sitzen. Dem Methylbutylketon wird so das Hexan gegenübergestellt; beim Uebergang vom letzteren zum ersteren sinkt V_M^{20} von 130,5 auf 123,1, also um 7,4 ccm. Nehmen wir wieder als Raumerfüllung der beiden Wasserstoffatome den Wert 32,05, so kommt als Atomvolumen für den doppeltgebundenen Sauerstoff die Zahl 24,7. Der durch einfache Bindungen an Kohlenstoff gekettete Sauerstoff, d. h. der Aethersauerstoff, hat nach § 28 ein Atomvolumen von höchstens 8,51 ccm, und daher ergibt sich für den Ketonsauerstoff der besondere nur von der Doppelbindung ausgehende Einfluß zu 24,7—8,5 oder 16,2 ccm. Die so errechneten Zahlen vermögen, obwohl an ihnen Unsicherheiten haften, uns über die Karbonyldoppelbindung, als deren Raumäquivalent sie anzusehen sind, wichtige Aufschlüsse zu verschaffen.

Die letzte Spalte der nachstehenden Tabelle führt dieses Raumäquivalent für eine Reihe verschiedenartiger Karbonylverbindungen vor. Die

[1]) Walden, Ph. Ch. 55, 219 (1906).
[2]) Pickard u. Kenyon, Soc. 99, 45 (1911).
[3]) Gartenmeister, Ph. Ch. 6, 530 (1890).

mit Δ bezeichneten Differenzen messen den Abfall der karbonylhaltigen Substanz gegen die entsprechende Wasserstoffverbindung, z. B. beim Essigester und beim Essigsäureanhydrid den gegen den Aethyläther.

Karbonylverbindungen		V_M^{20}	Δ	Einfluß der Sauerstoff-doppelbindung
Oenanthol[1])	$C_6H_{13}CHO$	139,6	6,9	16,6
Methylpropylketon	$CH_3COC_3H_7$	106,7	8,5	15,1
Diäthylketon	$C_2H_5COC_2H_5$	105,8	9,4	14,2
Methylbutylketon	$CH_3COC_4H_9$	123,1	7,4	16,2
Methylhexylketon[2])	$CH_3COC_6H_{13}$	156,6	6,0	17,5
Methyloctylketon[3])	$CH_3COC_8H_{17}$	189,4	5,3	18,2
Acetol[4])	CH_3COCH_2OH	68,5	6,2	17,3
Ameisensäure	$HCOOH$	37,7	2,8	20,8
Essigsäure	CH_3COOH	57,2	1,1	22,4
Buttersäure	C_3H_7COOH	91,9	—0,4	23,9
Pelargonsäure	$C_8H_{17}COOH$	174,7	—0,6	24,1
Essigsäureanhydrid[5])	$CH_3COOCOCH_3$	94,3	9,5	2 · 18,8
Essigsäureäthylester	$CH_3COOC_2H_5$	97,8	6,0	17,6
Caprylsäureoctylester	$C_7H_{15}COOC_8H_{17}$	297,8	2,9	20,7
Acetylchlorid[6])	CH_3COCl	71,0	0,9	22,7
Chlorameisensäureäthylester[7]) .	C_2H_5OCOCl	95,6	—2,2	25,8
Phosgen[8])	$ClCOCl$	71,2	—7,2	30,8
Formamid[9])	$HCONH_2$	39,7	7,3	16,2
Acetamid[9])	CH_3CONH_2	56,2	9,8	13,7
Dimethylformamid[10])	$HCON(CH_3)_2$	76,9	14,1	9,5

1) Perkin, J. pr. [2] **32**, 525 (1885).
2) Brühl, A. **203**, 29 (1880).
3) Krafft, B. **15**, 1695 (1882).
4) Kling, A. ch. [8] **5**, 471 (1905).
5) Orton u. Jones, Soc. **101**, 1720 (1912).
6) v. Auwers u. Schmidt, B. **46**, 473 (1913).
7) Pawlewski, B. **25**, 1449 (1892).
8) Emmerling u. Lengyel, A. Spl. **7**, 105 (1870).
9) Turner u. Merry, Soc. **97**, 2069 (1910).
10) Brühl, Ph. Ch. **22**, 388 (1897).

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Einfluß der Sauerstoffdoppelbindung ganz außerordentlich auf- und absteigt und sich zwischen den weiten Grenzen 9,5 und 30,8 bewegt. Innerhalb ein und derselben Klasse von Karbonylverbindungen schwankt er in der Regel nur mäßig und geht mit steigendem Molekulargewicht in die Höhe. Beim Durchmustern des Materials sieht man, daß der normale Wert ungefähr bei 15 liegt und sich in den hohen Homologen um etwa 3 erhöht. Alle stärkeren Schwankungen haben hauptsächlich zwei Ursachen: Assoziation und Häufungserscheinungen.

Ist die Karbonylverbindung stärker assoziiert als die entsprechende Wasserstoffverbindung, so ist im Vergleich zur letzteren ihr Molekularvolumen zu niedrig und damit der Abfall Δ zu hoch. Das Raumäquivalent berechnet sich dann zu klein. Ein Beispiel hierfür sind die am Ende der Tabelle stehenden Säureamide, in erster Linie das Dimethylformamid, in welchem der Einfluß der Doppelbindung bis auf den Wert 9,5 herabgedrückt wird.

Das Raumäquivalent berechnet sich zu groß, wenn am Karbonyl Eurogene sitzen, z. B. Hydroxyl und namentlich Halogen. Im Phosgen, wo das Karbonyl sich mit dem so wirksamen Chlor bis zum Maximum häuft, ist die Eurogenie viel stärker als im Methylenchlorid, wo die Häufung eine geringere ist. Das Phosgen erlangt hierdurch im Vergleich zum Methylenchlorid ein viel zu hohes Molekularvolumen, und der extreme Wert 30,8 für den Einfluß der Sauerstoffdoppelbindung beweist auf einem neuen, ganz besonders in die Augen springenden Wege, daß *der Karbonylsauerstoff zu den kräftigen Eurogenen gehört.*

Die schon in § 34 festgestellte merkwürdige Tatsache, daß das Karbonyl in Häufung mit einer Aminogruppe eine eurogene Wirkung nicht mehr entfaltet, tritt auch hier in Erscheinung, und wieder ist es, wie das Dimethylformamid lehrt, die $N(CH_3)_2$-Gruppe, welche die Eurogenie ins schroffe Gegenteil umschlagen macht.

Das Verhalten des Karbonyls in konjugiertem System schildert folgende Tabelle, in der unter jede CO-Verbindung die H-Verbindung geschrieben ist, mit der sie verglichen wird.

Da wo das Karbonyl Aethylenbindungen konjugiert ist, also in den ungesättigten Ketonen, ist sein Einfluß von derselben Größe wie in den gesättigten; die konjugierten Systeme genießen demnach keinerlei Vorzug. Der Einfluß ist in solchen Substanzen, wo Karbonyle sich selbst konjugiert sind, erheblich stärker, muß aber auf eine ganz andere Ursache, nämlich wieder auf Häufungserscheinungen zurückgeführt werden. In den Diketonen häuft sich mit dem Karbonylsauerstoff ein Säureradikal und ein Methyl, im Oxalester häuft sich damit ein Karbäthoxyl und ein Aethoxyl und im Aethyloxalsäurechlorid häuft sich damit gleichfalls ein

Karbonyle in konjugierten Systemen		V_M^{20}	Δ	Einfl. der Sauerstoff-doppel-bindung
Mesityloxyd[1]	$(CH_3)_2C{=}CH{-}CO{-}CH_3$	114,4	8,4	15,1
Dimethyläthyläthylen[2]	$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	122,8		
Sorbinsäuremethylketon	$CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$	123,3	7,7	15,8
Heptadien-2,4[3]	$CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	131,0		
Diacetyl[4]	$CH_3{-}CO{-}CO{-}CH_3$	88,3	1,2	22,3
Methyläthylketon[5]	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$	89,5		
Acetylbutyryl[6]	$CH_3{-}CO{-}CO{-}C_3H_7$	122,3	0,8	22,7
Methylbutylketon	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}C_3H_7$	123,1		
Oxalsäureäthylester[7]	$C_2H_5O{-}CO{-}CO{-}OC_2H_5$	135,4	0,9	22,7
Aethoxyessigsäureäthylester[8]	$C_2H_5O{-}CO{-}CH_2{-}OC_2H_5$	136,3		
Aethyloxalsäurechlorid[9]	$C_2H_5O{-}CO{-}CO{-}Cl$	111,7	−5,9	29,4
Monochloressigsäureäthylester[7]	$C_2H_5O{-}CO{-}CH_2{-}Cl$	105,8		

Karbäthoxyl und überdies das äußerst wirksame Chlor, so daß die extreme Stellung dieser Substanz durchaus nicht Wunder nimmt. *Auch die Karbonylverbindungen lehren also, daß konjugierte Systeme keine Exaltationen des Molekularvolumens bedingen.*

§ 37. **Einfluß der Ringschlüsse.** Vollzieht sich die Wegnahme zweier Wasserstoffatome unter Schließung eines Rings, so verkleinert sich das Molekularvolumen in viel höherem Grade als bei der Ausbildung einer Aethylenbindung oder eines Karbonyls. Wir besprechen zunächst die Entstehung des Sechsrings und wählen, um dabei Verwicklungen durch zu starken Wechsel in der Assoziation zu vermeiden, solche Ringschlüsse, welche sich nur zwischen C-Atomen abspielen, also den Grund-

[1]) Brühl, A. **235**, 8 (1886). — v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] **82**, 124 (1910).
[2]) Jawein, A. **195**, 255 (1879).
[3]) Reif, B. **41**, 2745 (1908).
[4]) Brühl, J. pr. [2] **50**, 140 (1894).
[5]) Lowry, Soc. **105**, 94 (1914).
[6]) Otte u. Pechmann, B. **22**, 2119 (1889).
[7]) Brühl, A. **203**, 21, 27 (1880).
[8]) Palomaa, C. **1913**, II, 1959.
[9]) Anschütz, A. **254**, 26 (1889). — Mol, C. **1908**, I, 349.

charakter der Substanzen nicht ändern. Die Tabelle ist so angeordnet, daß unter jede zyklische Verbindung jene offene geschriebene ist, die zum Vergleich dient. Unter Δ steht der Unterschied der V_M^{20} dieser beiden Stoffe und in der letzten Spalte wieder die Zahl, welche man erhält, wenn Δ von dem die Raumerfüllung zweier H-Atome messenden Wert 32,05 subtrahiert wird. Der Einfachheit halber ist die Strukturform nur der zyklischen Verbindung angegeben und darin jene Stelle, wo der Ringschluß stattfindet, durch eine punktierte Linie kenntlich gemacht. Das für die Tabelle erforderliche Tatsachenmaterial verdankt man vorwiegend den Untersuchungen von H. Th. Clarke[1]).

		V_M^{20}	Δ	Einfluß des Ringschlusses
Zyklohexan	CH_2——CH_2 ····· CH_2	108,1	22,4	9,7
Hexan	CH_2——CH_2——CH_2	130,5		
Pentamethylenoxyd	O——CH_2 ····· CH_2	97,7	20,7	11,4
Methylbutyläther	CH_2——CH_2——CH_2	118,4		
Pentamethylensulfid	CH_2——CH_2 ····· CH_2	103,7	19,7	12,4
Aethylpropylsulfid	S——CH_2——CH_2	123,4		
Piperidin[2])	N——CH_2 ····· CH_2	98,8	19,8	12,3
Methylbutylamin[2])	CH_2——CH_2——CH_2	118,6		
1,4-Dioxan	O——CH_2 ····· CH_2	85,5	18,9	13,1
Glykoldimethyläther	CH_2——CH_2——O	104,4		
1,4-Thioxan	S——CH_2 ····· CH_2	93,2	18,0	14,1
Methyl-β-methoxyäthylsulfid	CH_2——CH_2——O	111,2		
Methylmorpholin	CH_3N——CH_2 ····· CH_2	110,3	17,1	15,0
Methyl-dimethylaminoäthyläther	CH_2——CH_2——O	127,4		
Dimethylpiperazin	CH_3N——CH_2 ····· CH_2	132,8	16,8	15,2
Tetramethyläthylendiamin	CH_2——CH_2——NCH_3	149,6		

Man sieht, der Einfluß des Ringschlusses hängt von der Natur der Ringglieder ab. Im homozyklischen System ist er am kleinsten und wächst in dem Maße, als neben C-Atomen auch andere am Aufbau des

[1]) Soc. **101**, 1788 (1912). C. **1913**, I, 165.
[2]) Brühl, Ph. Ch. **16**, 216 (1895); **22**, 388 (1897).

Rings teilnehmen. Im Durchschnitt ist er ungefähr halb so groß wie der Einfluß der Aethylenbindung.

Ist die Zahl der Ringglieder eine andere, so verschiebt sich der Einfluß des Ringschlusses; er wird bald kleiner, bald größer, ohne jedoch den der Aethylenbindung zu erreichen. Bei den Zykloparaffinen äußert sich dies darin, daß deren Molekularvolumen stets unterhalb dem der isomeren Olefine bleibt. Uebte der Ringschluß gar keinen Einfluß aus, dann müßte sich das Molekularvolumen der Zykloparaffine annäherungsweise einfach dadurch berechnen lassen, daß man das Raumäquivalent der CH_2-Gruppe mit der Anzahl der C-Atome multipliziert. Dieser theoretische Wert von V_M^{20} ergibt sich für das Zyklohexan zu $6 \times 16{,}27$ oder 97,6, bleibt also hinter dem experimentellen Wert 108,1 um 10,5 zurück, und diese ebenfalls den Einfluß des Ringschlusses kennzeichnende Differenz deckt sich annähernd mit der oben auf anderem Wege ermittelten Zahl 9,7. Für die Kohlenwasserstoffe vom Zyklobutan bis zum Zyklononan berechnen sich auf diese Weise die unter II stehenden Zahlen, während unter I die auf dem ersten Wege sich ergebenden aufgeführt sind.

Zykloparaffine		V_M^{20}	Einfluß des Ringschlusses	
			I	II
Zyklobutan[1])	C_4H_8	81,7		16,6
Zyklopentan[2])	C_5H_{10}	94,1	10,9	12,7
Zyklohexan	C_6H_{12}	108,1	9,7	10,5
Zykloheptan[3])	C_7H_{14}	121,1	6,6	7,2
Zyklooctan[4])	C_8H_{16}	133,7	3,1	3,5
Zyklononan[5])	C_9H_{18}	163,9	17,4	17,5

Der Einfluß des Ringschlusses ist beim Zyklobutan sehr groß; er nimmt bei den höheren Zykloparaffinen rasch ab und erreicht im Zyklooctan einen auffällig niedrigen Tiefstand, um dann im Zyklononan unvermittelt wieder auf den vollen Hochstand hinaufzuschnellen. Ein Zusammenhang mit Baeyers Spannungstheorie zyklischer Systeme tritt nicht hervor, denn sonst müßte sich der Fünf- oder Sechsring, nicht aber der Achtring auszeichnen.

[1]) Willstätter u. Bruce, B. **40**, 3988 (1907). Aus d^0_4 unter der Voraussetzung berechnet, dass der Ausdehnungskoeffizient derselbe sei wie bei offenen Paraffinen von ähnlicher Dichte.

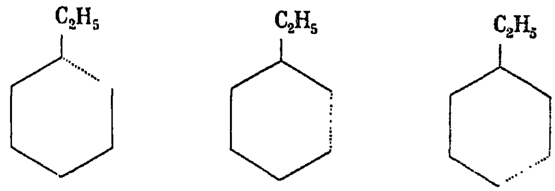
[2]) Eijkman, C. **1907**, II, 1209. B. **40**, 3982 (1907) Fussnote.

[3]) Willstätter u. Kameteka, B. **41**, 1483 (1908).

[4]) Willstätter u. Waser, B. **43**, 1182 (1910).

[5]) Zelinsky, B. **40**, 3277 (1907).

Ein ähnliches Bild entrollt sich, wenn man Derivate der Zykloparaffine betrachtet, nur kommt hier ein neues Moment hinzu, nämlich der Ort des Ringschlusses, und zwar deswegen, weil infolge der Gegenwart von Substituenten die Stellung der Ringatome ungleichartig wird. Der Einfluß des Ringschlusses ist nun nur noch auf dem ersten Wege, also durch Vergleich mit der entsprechenden offenen Verbindung berechenbar und nimmt z. B. für das Aethylzyklohexan die Werte an:



$V_M^{20} = 12{,}5$ $V_M^{20} = 14{,}7$ $V_M^{20} = 14{,}9$

Diese Werte[1][2]) sind durchweg wesentlich größer als die auf gleiche Weise für das Zyklohexan ermittelte Zahl 9,7 und zeigen, daß man sogar für ein und denselben Ring keine Konstante der Ringbildung festlegen kann.

Für den Vergleich verschieden großer Ringsysteme genügt es daher nicht, einander entsprechende Verbindungen gegenüberzustellen, sondern man muß auch den Ringschluß auf denselben Ort verlegen. Dieses ist in der nachstehenden Tabelle geschehen; sie enthält Aethylzykloparaffine, und die Zahlen sind durch Vergleich mit offenen, unverzweigten Paraffinen gewonnen. Der Ringschluß ist also zwischen dem ersten und zweiten Ring-C-Atom angenommen.

Aethylzykloparaffine		V_M^{20}	Δ	Einfluß des Ringschlusses
Aethylzyklopropan[3]) . .	$C_3H_5 \cdot C_2H_5$	103,3	11,8	20,2
Aethylzyklobutan[4]) . .	$C_4H_7 \cdot C_2H_5$	115,5	15,0	17,1
Aethylzyklohexan[1]) . .	$C_6H_{11} \cdot C_2H_5$	143,1	19,5	12,5
Aethylzykloheptan[5]) . .	$C_7H_{13} \cdot C_2H_5$	154,8	23,8	8,2

In voller Schärfe kommt auch hier das Absinken des Einflusses des Ringschlusses zum Ausdruck. Die Tabelle ist zwar etwas weniger vollständig als die vorangehende, dafür gibt sie aber über das Verhalten des

[1]) Lebedew u. Skawronskaja, Ж. 43, 1124 (1911).

[2]) L. Clarke, Am. soc. 33, 520 (1911); 34, 674 (1912).

[3]) Zelinsky u. Schtscherbak, B. 46, 170 (1913). — Demjanow u. Dojarenko, Ж. 45, 176 (1913).

[4]) Kishner, Ж. 45, 973 (1913).

[5]) Markownikoff, A. 327, 73 (1903).

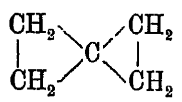
Dreirings Auskunft. Der Einfluß des Ringschlusses ist im Zyklopropanderivat weitaus am größten und nähert sich sogar dem der Aethylenbindung.

Zur Kennzeichnung andersartiger Derivate diene die Reihe der Ringketone, welche vom vier- bis zum neungliedrigen System bekannt und untersucht ist. Die Zahlen sind durch Vergleich mit Methylketonen abgeleitet und damit die Ringschlüsse zwischen das zweite und dritte Ringatom verlegt.

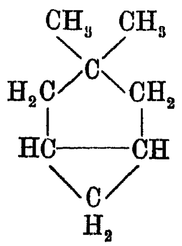
Ringketone		V_M^{20}	Δ	Einfluß des Ringschlusses
Zyklobutanon[1]	$(CH_2)_3CO$	75,0	14,5	17,6
Zyklopentanon[2]	$(CH_2)_4CO$	88,6	18,1	13,9
Zyklohexanon[2]	$(CH_2)_5CO$	103,6	19,4	12,6
Zykloheptanon[2]	$(CH_2)_6CO$	117,9	21,9	10,1
Zyklooctanon[3]	$(CH_2)_7CO$	131,6	25,0	7,1
Zyklononanon[4]	$(CH_2)_8CO$	161,3	11.7	20,4

Der Einfluß des Ringschlusses ist größer als bei den Stammsubstanzen, gehorcht aber im übrigen derselben merkwürdigen Regel, daß er vom Vier- zum Achtring abfällt, um wieder im Neunring sprunghaft auf einen hohen Wert hinaufzuschnellen.

Erfolgt in einem zyklischen System ein zweiter Ringschluß, so kann dieser hohe Steigerungen heraufbeschwören. Sein Einfluß beträgt beim Spirozyklan, wenn man sich dieses aus Aethylzyklopropan entstanden denkt, nicht weniger als 22,4. Beim 3,3-Dimethyl-bizyklohexan, das aus *gem*-Dimethylzyklohexan durch eine Querbindung entsteht, ist er auf nicht weniger als 26,9 gestiegen.



Spirozyklan[5])
$V_M^{20} = 93,7$



3,3-Dimethyl-bizyklohexan[6])
$V_M^{20} = 138,3$

---

[1]) Kishner, ж. 39, 922 (1907).
[2]) v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann, A. 410, 281, 282, 283 (1915).
[3]) Wallach, C. 1907, II, 55.
[4]) Zelinsky, B. 40, 3278 (1907).
[5]) Zelinsky u. Krawetz, B. 46, 167 (1913).
[6]) Zelinsky u. Uspensky, B. 46, 1466 (1913).

§ 38. **Ringatome als Häufungszentren.** Kohlenstoffatome, die als Ringglied eines Zykloparaffins Substituenten tragen, können Sitz von Häufungserscheinungen werden. Beweisende Tatsachen und nähere Einzelheiten lassen sich an den Ringatomen des Zyklopentans und insbesondere des Zyklohexans darlegen.

Der Herantritt von Methyl erhöht das Molekularvolumen weit über das gewöhnliche Maß. Die Zunahme überschreitet sehr stark den Normalbetrag 16,27. Die Hauptsteigerung geht jedoch nur von dem ersten Methyl aus, und das zweite wirkt, wenn es sich an das gleiche Ringatom kettet, nur noch gemildert oder gar nicht mehr eurogen.

Methylderivate des Zyklohexans		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt des	
			ersten Methyls	zweiten Methyls
Zyklohexan	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	108,1		
Methylzyklohexan[1][2] . .	$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	127,5	19,4	
gcm-Dimethylzyklohexan[3]	$(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	143,5		16,0
1,2-Dimethylzyklohexan[2] .	$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 . CH_2$ $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$	143,2		15,7
1,3-Dimethylzyklohexan[2][4]	$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH . CH_3$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	145,4		17,9
1,4-Dimethylzyklohexan[2] .	$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$	146,9		19,4

Heftet sich hingegen das zweite Methyl an ein anderes Ringatom, so bleibt seine eurogene Wirksamkeit, falls es entfernt vom ersten eintritt, voll bestehen und ruft hohe Werte hervor. Anders ist es beim 1,2-Derivat, bei dem der Wert offenbar deswegen herabgedrückt ist, weil wie in offenen Verbindungen zwei methylabgabelnde Verzweigungspunkte, die einander unmittelbar benachbart sind, sich gegenseitig schädigen.

Wie sich andere Eurogene verhalten, sei an Halogen- und Nitroderivaten gezeigt. Solange ein eurogener Substituent sich nur einmal,

---

[1]) Markownikow, A. **341**, 118 (1905). — Kishner, ж. **43**, 582 (1911).

[2]) Eijkman, C. **1907**, II, 1209; **1911**, II, 1030.

[3]) Perkin, Soc. **87**, 1493 (1905). — Zelinsky u. Lepeschkin, ж. **45**, 613 (1913). — Lange, Ph. Ch. **88**, 432 (1913).

[4]) v. Auwers, Hinterseber u. Treppmann, A. **410**, 266 (1915).

sei es allein, sei es zusammen mit Methyl, an ein Ringatom heftet, wirkt er wohl schon mit voller Deutlichkeit, aber doch nur mäßig. Seine ganze Kraft entfaltet er erst dann, wenn er entweder zweimal oder wenn er zusammen mit einem anderen starken Eurogen zur Ankettung gelangt. Die nachstehende Tabelle bringt als Beleg hierfür das Dinitro- und das Bromnitro-zyklohexan.

Eurogene an Ringatomen		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt von	
			Chlor	Nitro
Chlorzyklopentan[1] . . .	$(CH_2)_4CHCl$	104,0	10,0	
1,1-Methylchlorzyklopentan[2]	$(CH_2)_4C(CH_3)Cl$	123,1	10,7	
Nitrozyklopentan[3] . . .	$(CH_2)_4CH(NO_2)$	106,6		12,5
1,1-Methylnitrozyklopentan[3]	$(CH_2)_4C(CH_3)(NO_2)$	123,4		11,0
Chlorzyklohexan[4]	$(CH_2)_5CHCl$	118,7	10,5	
Nitrozyklohexan[5]	$(CH_2)_5CH(NO_2)$	121,0		12,9
1,1-Methylnitrozyklohexan[5]	$(CH_2)_5C(CH_3)(NO_2)$	137,9		10,3
1,1-Bromnitrozyklohexan[5] .	$(CH_2)_5CBr(NO_2)$	137,5		15,2
1,1-Dinitrozyklohexan[5] . .	$(CH_2)_5C(NO_2)_2$	139,7		18,7

Neue Gesichtspunkte tauchen bei den **Homologen der Zykloparaffine** auf. Jedes Ringatom, an welchem eine Seitenkette haftet, übernimmt die Funktionen eines Häufungszentrums, und wenn daher die Seitenkette gleich an ihrem ersten C-Atom vergabelt ist, so geraten sich

Methylhäufung in der Seitenkette		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt der Methyle
Methylzyklohexan . . .	$C_6H_{11} \cdot CH_3$	127,5	
Aethylzyklohexan . . .	$C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	143,1	15,6
Isopropylzyklohexan[6] .	$C_6H_{11} \cdot CH(CH_3)_2$	158,5	$2 \times 15,5$
Tertiärbutylzyklohexan[7]	$C_6H_{11} \cdot C(CH_3)_3$	169,6	$3 \times 14,0$

[1]) Zelinsky, B. **41**, 2627 (1908).
[2]) Meerwein u. Mühlendyk, A. **405**, 171 (1914). — Methylzyklopentan nach: Zelinsky, B. **44**, 2781 (1911).
[3]) Nametkin, ж. **43**, 1603 (1911).
[4]) Sabatier u. Mailhe, A. ch. [8] **10**, 527 (1907).
[5]) Nametkin, B. **42**, 1374 (1909). ж. **42**, 581, 585, 691 (1910).
[6]) Sabatier u. Senderens, A. ch. [8] **4**, 319 (1915). Aus d_4^0 berechnet.
[7]) Halse, J. pr. [2] **92**, 42 (1915).

zwei solcher Zentren ins Gehege. Infolgedessen stellen sich Depressionen ein[1]), die bei Methylhäufungen so groß werden können, daß die Zunahme von V_M^{20} beim Eintritt des Methyls ganz beträchtlich unter dem Normalbetrag 16,27 bleibt.

§ 39. **Volumen des Benzolkerns.** Durch Wegnahme von sechs Wasserstoffatomen vom Ringsystem des Zyklohexans bildet sich das des Benzols. Diese Wegnahme bedeutet in rein chemischer Hinsicht eine völlige Neuorientierung der Eigenschaften, von der jedoch im Molekularvolumen nicht das geringste Anzeichen zu bemerken ist.

Aromatische Verbindungen		V_M^{20}	Differenz zwischen Zyklohexan- und Benzolderivat	Einfluß der Doppelbindungen des Benzolrings
Benzol[2])	C_6H_6	88,9	19,2	77,0 = 3 × 25,7
Toluol[2])	$C_6H_5 . CH_3$	106,4	21,1	75,1 = 3 × 25,0
Chlorbenzol[2])[3])	$C_6H_5 . Cl$	101,7	17,0	79,2 = 3 × 26,4
Brombenzol[3])	$C_6H_5 . Br$	105,4	16,9	79,3 = 3 × 26,4
Nitrobenzol[2])	$C_6H_5 . NO_2$	102,3	18,7	77,5 = 3 × 25,8
Benzoesäureäthylester[4])[5]) . .	$C_6H_5 . CO_2C_2H_5$	143,4	18,8	77,4 = 3 × 25,8
Phenylessigsäureäthylester[4])[6])	$C_6H_5 . CH_2CO_2C_2H_5$	157,7	21,5	74,7 = 3 × 24,9
Essigsäurephenylester[4])[7]) . .	$C_6H_5 . OCOCH_3$	126,6	17,7	78,5 = 3 × 26,2
Pyridin	C_5H_5N	80,5	18,3	77,9 = 3 × 26,0

Beim Uebergang vom Zyklohexan zum Benzol sinkt das Molekularvolumen um 19,2 herunter. Die Wegnahme der sechs H-Atome sollte um 3 × 32,05 oder 96,2 erniedrigen, so daß der Unterschied von 96,2 — 19,2 oder 77,0, um welchen die Erniedrigung zu klein ist, den Einfluß der drei Doppelbindungen des nach der Kekuléschen Formel konstituiert gedachten Benzols charakterisiert. Auf die einzelne Doppelbindung entfällt der Betrag 25,7, der von genau derselben Größenordnung wie bei aliphatischen Ketten ist und sich mit nur geringen Abweichungen

[1]) Beispiele finden sich: Halse, J. pr. [2] **92**, 40 (1915). Sabatier u. Murat, C. r. **154**, 1771; **155**, 385 (1912). Die auftretenden Depressionen sind manchmal so gross, dass man den Verdacht, die Produkte seien unrein und noch nicht völlig reduziert, nicht von der Hand weisen kann.

[2]) Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914), C. **1915**, I. 109.

[3]) Seubert, B. **22**, 2522 (1889). — Bromzyklohexan: Eijkman, C. **1909**, II, 2147.

[4]) Perkin, Soc. **69**, 1174, 1175, 1179 (1896).

[5]) Hexahydrobenzoesäureester: Lumsden, Soc. **87**, 90 (1905).

[6]) Zyklohexylessigester: Sabatier u. Murat, C. r. **155**, 1012 (1912).

[7]) Zyklohexylacetat: Senderens u. Aboulenc, C. r. **156**, 424 (1913).

auch bei den übrigen in der Tabelle angeschriebenen aromatischen Stoffen wiederfindet. Das ist derselbe Betrag, der sich auch dann einstellt, wenn nur eine einzige Aethylenbindung in das hexazyklische System eingebaut ist; für das Zyklohexan C_6H_{10} berechnet er sich aus $V_M^{20} = 101{,}3$ zu 25,3. Trotzdem wäre es voreilig, aus diesen Umständen den Schluß zu ziehen, der Benzolring enthalte tatsächlich drei Aethylenbindungen, denn das Pyridin, das aus diesem Grunde in die Tabelle mitaufgenommen ist, reiht sich den Benzolderivaten vollkommen an, obwohl in ihm unmöglich drei Aethylenbindungen vorhanden sein können.

Die Schwankungen der in der letzten Spalte für eine Doppelbindung angegebenen Werte sind nur gering und im wesentlichen auf Häufungserscheinungen zurückzuführen. Jedes Ringatom, an dem Substituenten haften, ist ein Verzweigungspunkt oder ein Häufungszentrum, und die Schwankungen rühren vor allem davon her, daß die Häufungseinflüsse im Ringsystem des Zyklohexans und in dem des Benzols nicht von der gleichen Größe sind.

§ 40. **Einfluß der Ringatome des Benzolkerns.** Wie die aliphatischen so sind auch die aromatischen Verbindungen von Häufungserscheinungen beherrscht, nur kommen durch die Eigenart des Benzolrings neue Verwicklungen herein. Schon die Kohlenwasserstoffe offenbaren die wesentlichen Gesichtspunkte. Ist die Seitenkette gesättigt und unverzweigt, dann nähert sich beim Aufstieg in der Reihe der Homologen die Dichte rasch dem Grenzwert. Das Wachstum Δ des Molekularvolumens wird bald ganz normal, ist aber in den Anfangsgliedern einer merkwürdigen Störung unterworfen, von welcher nachstehende Tabelle Rechenschaft gibt.

Kohlenwasserstoffe mit unverzweigter Seitenkette		V_M^{20}	Δ
Benzol	C_6H_6	88,9	
			17,5
Toluol	$C_6H_5CH_3$	106,4	
			16,0
Aethylbenzol[1]	$C_6H_5C_2H_5$	122,4	
			17,0
Propylbenzol[1][2]	$C_6H_5C_3H_7$	139,4	
			16,3
Butylbenzol[3][4]	$C_6H_5C_4H_9$	155,7	
			2×16,3
Hexylbenzol[4]	$C_6H_5C_6H_{13}$	188,3	

Das Wachstum zeigt beim Uebergang vom Toluol zum Aethylbenzol ein Minimum, um von hier ab nochmals in die Höhe zu gehen

[1]) Perkin, Soc. **69**, 1192 (1896).
[2]) Klages, B. **36**, 622 (1903).
[3]) Konowalow, B. **28**, 1857, (1895).
[4]) v. Braun u. Deutsch, B. **45**, 2181 (1912).

und dann erst endgültig abzusinken. Der Ursprung der Störung liegt im Toluol, das nicht in die Reihe paßt und ein zu hohes Molekularvolumen besitzt. Die Ursache ist eine Häufungserscheinung und beruht auf der Gegenwart des Methyls und darauf, daß *das die Seitenkette tragende Ringatom die Funktion eines Häufungszentrums übernommen hat.*

Wird an die Stelle des Methyls ein kräftigeres Eurogen gesetzt, so ist die Erscheinung viel ausgeprägter. In den folgenden Beispielen hat die Phenylverbindung durchweg ein zu hohes Molekularvolumen, und darum ist das Wachstum beim Uebergang zur Benzylverbindung viel zu niedrig, besonders auffällig beim Benzonitril, wo das Wachstum um 3,7 ccm hinter dem normalen Wert zurückbleibt.

		V_M^{20}	Δ
Benzonitril[1]	$C_6H_5 \cdot CN$	102,6	
			12,6
Benzylcyanid[1]	$C_6H_5CH_2 \cdot CN$	115,2	
Chlorbenzol[2]	$C_6H_5 \cdot Cl$	101,7	
			13,5
Benzylchlorid[1]	$C_6H_5CH_2 \cdot Cl$	115,2	
Benzoesäureäthylester[1]	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	143,4	
			14,3
Phenylessigsäureäthylester[1]	$C_6H_5CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	157,7	
			17,7
Hydrozimtsäureäthylester[1]	$C_6H_5CH_2CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	175,4	

Daß diese Verhältnisse tatsächlich zu den Häufungserscheinungen zu zählen sind, wird durch in der Seitenkette verzweigte Kohlenwasser-

Kohlenwasserstoffe mit verzweigter Seitenkette		V_M^{20}	Δ
Aethylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	122,4	
			16,7
Cumol[3]	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$	139,1	
			15,4
Tertiärbutylbenzol[4]	$C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$	154,5	
Propylbenzol	$C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	139,4	
			16,7
Dimethyl-benzylmethan[4]	$C_6H_5CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	156,1	
			16,9
Trimethyl-benzylmethan[5]	$C_6H_5CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	173,0	

[1]) Perkin, Soc. **69**, 1206, 1203, 1174, 1175 (1896).
[2]) Seubert, B. **22**, 2522 (1889).
[3]) Klages, B. **35**, 2637 (1902).
[4]) Konowalow, Ж. **27**, 422 (1895). B. **28**, 1858 (1895).
[5]) Bygden, B. **45**, 3479 (1912). Ph. Ch. **90**, 248 (1915).

stoffe bestätigt, bei welchen wir ähnliche Beziehungen wie in der Fettreihe antreffen.

Die Methylhäufung, um die es sich hier handelt, wirkt beim Tertiärbutylbenzol gerade entgegengesetzt wie beim Trimethylbenzylmethan. Im ersten Falle sitzen das Häufungszentrum und das als Verzweigungspunkt sich betätigende Ringatom unmittelbar nebeneinander; dadurch wird der Einfluß der Methylhäufung lahmgelegt und sogar zum Gegenteil verurteilt. Sowohl das Tertiärbutylbenzol wie das Cumol haben ein kleineres Molekularvolumen als die Isomeren mit unverzweigter Kette. Im zweiten Falle rückt das Ringatom vom Häufungszentrum ab, das nun an der Ausübung seines volumvergrößernden Einflusses nicht mehr behindert ist. Sowohl das Dimethyl- als auch das Trimethylbenzylmethan haben das größte Molekularvolumen von allen isomeren Monoderivaten des Benzols.

Der widrige Einfluß der unmittelbaren Nachbarschaft von Methylhäufung und Ringatom ist nur gering, und falls an der Häufung auch andere Eurogene teilnehmen, hört er unter Umständen ganz auf.

§ 41. **Eurogenes Verhalten des Phenyls.** Aus der Tatsache, daß die unverzweigten höheren Benzolhomologen rasch der Grenzdichte zustreben, läßt sich leicht eine allgemeine Formel für deren Molekularvolumen ableiten. Sie haben die Zusammensetzung C_nH_{2n-6} und daher ein V_M^{20}, das sich unter Zuhilfenahme des theoretischen Grenzwertes $d^{20} = 0{,}8616$ und nach Einsetzen der Atomgewichte berechnet zu:

$$V_M^{20} = \frac{14{,}021\,n - 6{,}048}{0{,}8616}.$$

Führen wir dieselbe Rechnung für 0° und 20° durch, so erhalten wir:

$$V_M^0 = -\,6{,}91 + 16{,}02\,n.$$
$$V_M^{20} = -\,7{,}02 + 16{,}27\,n.$$

V_M^{20} deckt sich bereits vom Propylbenzol ab sehr gut mit der Erfahrung. Bei V_M^0 beginnt die Uebereinstimmung erst beim Butylbenzol; das Propylbenzol, dessen V_M^0 gleich 136,7 ist, weicht noch um 0,6 ab[1]).

Wir benutzen diese Formeln, um Aufschluß über die Raumerfüllung des Phenyls zu bekommen. Sie ergeben, unter Heranziehung der Formeln für die Paraffine, als Raumäquivalent des Phenyls die Werte:

bei	0°	73,88 ccm,
bei	20°	74,57 ccm.

[1]) v. Braun u. Deutsch, B. 45, 2179, 2180, 2181 (1912) haben verschiedene Homologe des Benzols dargestellt und auch deren Dichte ermittelt. Während der für das Hexylbenzol gegebene Wert mit dem theoretischen übereinstimmt, ist der für das Amylbenzol etwas zu hoch und der für das Heptylbenzol etwas zu klein. Es ist nicht zu zweifeln, daß bei einer erneuten Untersuchung diese kleinen Differenzen verschwinden werden.

In den Anfangsgliedern der Reihe werden diese Werte noch nicht ganz erreicht, und im Benzol selbst beläuft sich das Raumäquivalent des Phenyls bei 0° nur auf 71,4 und bei 20° auf 72,8. Tritt das Phenyl in eine Verbindung als Substituent ein, so berechnet sich hiernach für den Ersatz eines H-Atoms durch ein Phenyl die Zunahme des Molekularvolumens allerhöchstens auf 58,55 bei 0° und bei 20°.

Der so errechnete Wert wird trotzdem sehr häufig überschritten, und zwar deswegen, weil *das Phenyl ein Eurogen ist.*

Phenyl in Häufungen		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt von Phenyl
Phenylessigsäureäthylester	$C_6H_5 \cdot CH_2CO_2C_2H_5$	157,7	59,9
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	97,8	
Phenylacetaldehyd[1]	$C_6H_5 \cdot CH_2CHO$	117,0	60,5
Acetaldehyd	CH_3CHO	56,5	
Benzylcyanid	$C_6H_5 \cdot CH_2CN$	115,2	62,7
Acetonitril	CH_3CN	52,5	
Benzylchlorid	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	115,2	60,1
Methylchlorid	CH_3Cl	55,1	
Benzalchlorid[2]	$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	128,9	64,9
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	64,0	
Phenyl-chloressigsäureäthylester[3]	$C_6H_5 \cdot CHCl\ CO_2C_2H_5$	171,5	65,7
Chloressigsäureäthylester	$CH_2Cl\ CO_2C_2H_5$	105,8	

In allen diesen Beispielen sitzt das Phenyl neben Eurogenen und wirkt mit ihnen zusammen. Da wo es als dritter Genosse an der Häufung teilnimmt, wie im Benzalchlorid oder Phenylchloressigester, ist sein steigernder Einfluß besonders hoch.

Sehr schön wird der eurogene Charakter des Phenyls von Benzoylverbindungen beleuchtet. Die folgende Tabelle kennzeichnet die Einflüsse, welche ein als letzter Substituent an den Karbonylkohlenstoff des Benzoyls herantretendes Eurogen ausübt. Sie sind so berechnet, daß man vom Molekularvolumen der betreffenden Substanz das des Benzaldehyds subtrahierte.

[1]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 123, 119, 132 (1910).
[2]) Schiff, B. 19, 563 (1886).
[3]) Walker, C. 1909, II, 2118.

Benzoylverbindungen		V_M^{20}	Letztes Eurogen	Zunahme beim Eintritt des letzten Eurogens
Benzaldehyd[1]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$	101,3		
Benzoylchlorid[2] . . .	$C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$	116,0	Cl	14,7
Benzophenon[3]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	164,1	C_6H_5	62,8
Acetophenon[1]	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$	116,8	CH_3	15,5

Ebenso wie das Chlor betätigt sich auch das Phenyl mit stark gesteigertem Wert. Das wirksame Häufungszentrum ist der Karbonylkohlenstoff, und man sieht, daß die im Benzophenon sich um ihn scharenden beiden Phenyle sich gegenseitig verstärken. Ganz andere Verhältnisse, die den wesentlichen Unterschied zwischen Phenyl und Methyl offenbaren, herrschen im Acetophenon. Der Häufung kommt hier, weil sie Methyl enthält, das als Verzweigungspunkt funktionierende Ringatom störend in den Weg, und infolgedessen wird, wie der vorangehende Paragraph voraussehen läßt, der Einfluß des Methyls viel zu niedrig. Er bleibt um 0,8 hinter dem Normalbetrag 16,3 zurück.

Besonders kräftig entwickeln sich diese Gegenströmungen, wenn das Methyl, wie solches beim Diphenylmethan der Fall ist, sich mit zwei Phenylgruppen häufen kann.

Methyl-Phenyl-Häufungen		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt von Methyl
Diphenylmethan[4] . . .	$(C_6H_5)_2CH_2$	167,1	
Methyl-diphenylmethan[5] .	$(C_6H_5)_2CHCH_3$	181,8	14,7
Dimethyl-diphenylmethan[6]	$(C_6H_5)_2C(CH_3)_2$	196,3	14,5

Das Wachstum ist hier um nahezu 2 ccm unterhalb des normalen Betrags und der Häufungseinfluß des Methyls wie selten ins schroffe Gegenteil umgeschlagen. Dies drückt sich auch dadurch aus, daß von allen Diphenylderivaten des Propans das hier genannte 2,2-Isomere weitaus das kleinste Molekularvolumen hat[6])[7]).

Phenylhäufung für sich allein ist von derartigen Störungen ganz

[1]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 123, 119, 132 (1910).
[2]) v. Auwers u. Schmidt, B. 46, 482 (1913).
[3]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 70 (1911).
[4]) Perkin, Soc. 69, 1195 (1896).
[5]) Klages, B. 37, 1450 (1904).
[6]) Sabatier u. Murat, C. r. 155, 385 (1912).
[7]) Frézoul, C. r. 155, 42 (1912).

frei, wie folgende Tabelle zeigt. Sie bezieht sich wegen des zu hohen Schmelzpunkts des Triphenylmethans zum Teil auf 100°.

Phenyl-Häufung		V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt des Phenyls	V_M^{100}	Zunahme beim Eintritt des Phenyls
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	106,4	60,7	116,8	61,6
Diphenylmethan[1] . . .	$(C_6H_5)_2CH_2$	167,1		178,4	62,7
Triphenylmethan[1] . .	$(C_6H_5)_3CH$	—		241,1	

Die Eurogenie gestaltet sich völlig regelrecht, denn die gesteigerte Wirkung des zweiten Phenyls wird von der des dritten noch übertroffen.

§ 42. **Eigenart der Aminogruppen.** Wie in der aliphatischen, so verhalten sich auch in der aromatischen Reihe die Aminogruppen in eigener Weise. An ein Ringatom gekettet, sollte NH_2 gleich den übrigen Eurogenen das Molekularvolumen übermäßig steigern, so daß also die Phenylverbindung gegenüber der Benzylverbindung, d. h. Anilin gegenüber Benzylamin einen zu hohen Wert besäße (vgl. § 41). Das ist durchaus nicht der Fall, denn beim Uebergang von der ersten zur zweiten Substanz bleibt der Zuwachs nicht unterhalb des Normalbetrags 16,27, sondern überschreitet ihn mit 1,7 ccm.

Aromatische Amine		V_M^{20}	Δ
Anilin[2]	$C_6H_5 \cdot NH_2$	91,1	18,0
Benzylamin[4]	$C_6H_5CH_2 \cdot NH_2$	109,1	
Methylanilin[3] . . .	$C_6H_5 \cdot NH(CH_3)$	108,6	19,9
Benzylmethylamin[4] .	$C_6H_5CH_2 \cdot NH(CH_3)$	128,5	
Benzylanilin[3] . . .	$C_6H_5 \cdot NH(CH_2C_6H_5)$	172,0	19,7
Dibenzylamin[3] . . .	$C_6H_5CH_2 \cdot NH(CH_2C_6H_5)$	191,7	

Daß es sich hierbei um eine allgemeine, im Aminstickstoff wurzelnde Erscheinung handelt, ergibt sich daraus, daß z. B. das Methyl- und das Benzylderivat des Anilins sie noch ausgeprägter zur Schau tragen.

Die Ursache dieser besonderen Verhältnisse liegt darin, *daß eine an Phenyl sich kettende Aminogruppe ihren eurogenen Charakter verliert.* Wie scharf sich hierin die Aminogruppen von den meisten übrigen

[1]) Perkin, Soc. **69**, 1195 (1896).
[2]) Tyrer, Soc. **105**, 2534 (1914). C. **1915**, I, 1110.
[3]) Perkin, Soc. **69**, 1208, 1207, 1209 (1896).
[4]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 955.

Eurogenen unterscheiden, legt folgende Tabelle dar. Die vierte Spalte enthält die Zahlen, die sich ergeben, wenn man vom V_M^{20} der Substanz das des Benzols subtrahiert; die fünfte Spalte enthält die analogen Zahlen für die entsprechenden Hexanderivate, also die Differenz zwischen Hexanderivat und Hexan. Während diese fünfte Spalte einen Maßstab für die gewöhnliche Raumerfüllung des Substituenten abgibt [1]), kennzeichnet die letzte, in welcher die Differenzen der beiden vorangehenden Zahlenreihen stehen, den eurogenen Wirkungsgrad des an den Benzolring geketteten Substituenten.

Benzolderivat	Substituent	V_M^{20}	Zunahme beim Eintritt des Substituenten in das Benzol	Zunahme beim Eintritt des Substituenten in das Hexan	Eurogener Wirkungsgrad des an den Benzolring geketteten Substituenten
Chlorbenzol[2])	Cl	101,7	12,8	7,2	5,6
Brombenzol[2])	Br	105,4	16,5	9,9	6,6
Jodbenzol[2])	J	111,5	22,6	16,9	5,7
Benzonitril	CN	102,6	13,7	6,6[3])	7,1
Nitrobenzol	NO_2	102,3	13,4	7,7[4])	5,7
Benzoesäureäthylester .	$CO_2C_2H_5$	143,4	54,5	51,7	2,8
Benzaldehyd	CHO	101,3	12,4	9,1[5])	3,3
Phenol[6])	OH	87,7	− 1,2	− 5,7	4,5
Anisol[6])	OCH_3	108,8	19,9	20,4	− 0,5
Phenetol[6])	OC_2H_5	126,6	37,7	38,4	− 0,7
Essigsäurephenylester .	$OCOCH_3$	126,6	37,7	34,8	2,9
Anilin	NH_2	91,1	2,2	1,3	0,9
Methylanilin	$NH(CH_3)$	108,6	19,7	20,3	− 0,6
Dimethylanilin[7]) . . .	$N(CH_3)_2$	126,5	37,6	41,5	− 3,9

Der eurogene Wirkungsgrad ist bei den Gruppen, die wir schon früher als starke Eurogene erkannten, auch hier sehr hoch. An der Spitze steht wieder das Cyan und ihm folgen sogleich die Halogene und die

[1]) Da die Dichten von Methyl- und Dimethylhexylamin noch unbekannt sind, so wurden für $NH(CH_3)$ und $N(CH_3)_2$ die in § 34 ermittelten Durchschnittswerte in diese Spalte eingesetzt.

[2]) Seubert, B. **22**, 2522 (1889).

[3]) Arbusow, B. **43**, 2296 (1910).

[4]) Henry, C. **1905**, II, 214.

[5]) Perkin, J. pr. [2] **32**, 525 (1885).

[6]) Pinette, A. **243**, 33, 34, 35 (1888).

[7]) Brühl, A. **235**, 14 (1886).

Nitrogruppe, fernerhin das Hydroxyl und die karbonylhaltigen Radikale. Dagegen haben das Methoxyl und das Aethoxyl und ebenso die Aminogruppen den eurogenen Charakter eingebüßt. Wie in den Säureamiden tritt auch hier wieder die $N(CH_3)_2$-Gruppe auffällig hervor; ihr Wirkungsgrad ist weit unter Null gesunken und die Eurogenie einer großen Depression gewichen.

Die Tatsache, daß das Hydroxyl sich im Gegensatz zum Methoxyl und Aethoxyl noch regelrecht verhält, macht überaus wahrscheinlich, daß die wahre Ursache der Depression nicht in der Assoziation zu suchen ist. Bemerkenswert ist, daß sich die beiden Alkoxyle den Aminogruppen anreihen, und so könnte man, da auch nach der für die Benzolderivate so wichtigen Auxochromtheorie diese Gruppenarten zusammengehören, daran denken, die Vernichtung des eurogenen Charakters mit der Verstärkung des auxochromen in Beziehung zu bringen. Hiergegen spricht aber, daß ja das Hydroxyl, obwohl es ein Auxochrom ist, seinen eurogenen Charakter vollauf bewahrt.

§ 43. **Ungesättigte Benzolderivate.** Nach der Benzoltheorie ist die Wirkung von echten Auxochromen und die von Gruppen mit Aethylenbindungen in vielen Hinsichten einander ähnlich, und daher wäre, falls die Auxochromie tatsächlich in die Raumerfüllung hereinspielte, von an den Ring geketteten Aethylenbindungen eine größere oder kleinere Depression des Molekularvolumens zu erwarten. In der nachstehenden Tabelle findet sich in der vorletzten Spalte die Differenz zwischen gesättigtem und ungesättigtem Benzolderivat und in der letzten der wie in § 35 berechnete Einfluß der Doppelbindung.

Ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe		V_M^{20}	Δ	Einfluß der Aethylenbindung
Allylbenzol[1]	$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	132,3	7,1	24,9
β-Methylstyrol[2]	$C_6H_5-CH=CH-CH_3$	129,3	10,0	22,0
α-Methylstyrol[2]	$C_6H_5-C(CH_3)=CH_2$	130,1	9,3	22,8
Δ²-Butenylbenzol[3] . . .	$C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_3$	149,6	6,1	26,0
Δ¹-Butenylbenzol[3] . . .	$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_3$	145,1	10,6	21,5
β, β-Dimethylstyrol[2] . .	$C_6H_5-CH=C(CH_3)_2$	147,1	9,0	[illegible]
α, β-Dimethylstyrol[2] . .	$C_6H_5-C(CH_3)=CH(CH_3)$	145,4	9,8	[illegible]

Diese Kohlenwasserstoffe können den Eindruck erwecken,

[1]) Agejewa, ж. 37, 662 (1905).
[2]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] 82, 87, 89, 92, 91 (1910).
[3]) Riiber, B. 44, 2391 (1911).

Substanzen, in welchen die Doppelbindung dem Benzolring konjugiert ist, tatsächlich einer Depression unterliegen. Sowie die Doppelbindung nicht konjugiert ist und vom Ring abrückt, steigt ihr Einfluß sofort ganz beträchtlich. Diese Sprünge sind indessen doch nicht ausgeprägt genug, um in der Stellung der Doppelbindung den ausschlaggebenden Faktor erblicken zu lassen. Viel wichtiger erscheint die relative Lage der vorhandenen Alphyle zum Phenyl, denn in anderen Fällen, namentlich wo störende Alphyle fehlen, ist selbst bei einer Verlängerung des konjugierten Systems von solchen Depressionen kaum etwas zu bemerken. Der Einfluß der Aethylenbindung ist nicht nur im Styrol sondern auch im Phenylbutadien und im Zimtsäureester völlig normal; weder nach unten noch nach oben treten auffällige Abweichungen hervor.

		V_M^{20}	Δ	Einfluß der Aethylenbindung.
Styrol[1]	C_6H_5–CH=CH_2	114,8	7,6	24,4
Phenylbutadien[2] . . .	C_6H_5–CH=CH–CH=CH_2	140,3	15,4	2 · 24,3
Zimtsäureäthylester[3] . .	C_6H_5–CH=CH–C(OC_2H_5)=O	167,9	7,5	24,6
α-Phenylstyrol[4]	$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}$>C=CH	176,1	5,7	26,3

Konjugation allein schafft sonach auch bei Benzolderivaten keine besonderen Verhältnisse, und wenn gewisse ungesättigte Gruppen, wie etwa NO_2, CO und CN, dennoch Exaltationen des Molekularvolumens bewirken, so beruht dies, wie wir sahen, auf einer anderen, wesensfremden Ursache, nämlich auf Eurogenie.

§ 44. **Isomere Benzolderivate.** Da die Ringatome des Benzols sich wie Häufungszentren betätigen, so sind bei den Di- und höheren Substitutionsprodukten gegenseitige Häufungseinflüsse vorauszusehen. Am klarsten sind die Verhältnisse bei den drei Xylolen; im Orthoderivat haften die beiden Methyle an benachbarten Häufungszentren, und daher ist auch dessen Molekularvolumen am kleinsten, kleiner sogar als das des Aethylbenzols.

Sitzt nur ein Methyl am Benzolkern und an Stelle des zweiten irgend ein anderes Eurogen, so liegen die Verhältnisse, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht, noch ganz ähnlich. Durchweg hat die o-Verbindung das niederste und die p-Verbindung das höchste Molekularvolumen. Die

[1]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] **82**, 85 (1910).
[2]) Klages, B. **40**, 1769 (1907).
[3]) Roth, A. **413**, 264 (1917).
[4]) v. Auwers u. Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 49 (1911).

Diderivate	Substituenten		Molekularvolumen bei 20°		
			ortho	meta	para
Xylol[1])	CH_3,	CH_3	121,0	122,8	123,2
Chlortoluol[2])	CH_3,	Cl	117,0	118,1	118,4
Bromtoluol[2])	CH_3,	Br	120,3	121,4	121,7
Nitrotoluol[3])	CH_3,	NO_2	118,1	118,7	118,8
Toluidin[3])	CH_3,	NH_2	107,3	108,3	108,7
Toluylsäureäthylester[1])[4]) . . .	CH_3,	$CO_2C_2H_5$	158,8	159,7	160,1
Toluylaldehyd[4])	CH_3,	CHO	115,7	117,7	118,2
Toluyl-methyläther[1])	CH_3,	OCH_3	124,6	125,7	125,8
Kresol[1])	CH_3,	OH	103,4	104,5	104,5

m-Verbindung befindet sich dazwischen, rückt aber weit näher an das p- als an das o-Derivat heran. Anscheinend drückt sich hierin eine allgemeine Regel aus, so daß man da, wo die Reihenfolge vertauscht ist, auf das Obwalten besonderer Faktoren schließen kann. Einem solchen Fall begegnen wir bei den Dimethyltoluidinen[5]), wo umgekehrt die o-Verbindung das höhere Molekularvolumen hat. Während also die Regel noch bei den Toluidinen gilt, versagt sie bei deren Dimethylderivat, und dies hängt offenbar mit der bereits gekennzeichneten wechselvollen eurogenen Eigenart der $N(CH_3)_2$-Gruppe zusammen.

Sitzen nur andere Substituenten und gar keine Methyle mehr am Benzolkern, dann verliert die Regel ihre Gültigkeit. Zwar hat häufig noch

Diderivate	Substituenten		Molekularvolumen bei 20°		
			ortho	para	meta
Dimethoxybenzol[6])[7])	OCH_3,	OCH_3	127,2	129,0	129,3
Aethylanisol[8])	C_2H_5,	OCH_3	141,4	142,1	142,4
Methoxybenzoesäureäthylester[9])	$CO_2C_2H_5$,	OCH_3	162,2	163,2	163,8
Phthalsäureäthylester[5]) . . .	$CO_2C_2H_5$,	$CO_2C_2H_5$	198,1	197,9	197,8

[1]) Perkin, Soc. **69**, 1192, 1177, 1187, 1182 (1896).

[2]) Seubert, B. **22**, 2522 (1889).

[3]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 954. Für die p-Verbindung aus den Angaben von Perkin, Soc. **69**, 1181, 1209 (1896) extrapoliert.

[4]) v. Auwers, A. **408**, 237, 252 (1915).

[5]) Perkin, Soc. **69**, 1211, 1177 (1896).

[6]) Jäger, Z. a. Ch. **101**, 135, 136 (1917).

[7]) Beim p-Derivat extrapoliert aus den Angaben von Perkin, Soc. **69**, 1188 (1896).

[8]) Klages, B. **36**, 3597 (1903).

[9]) v. Auwers, A. **408**, 253 (1915).

die o-Verbindung das niedrigste Molekularvolumen, aber die p- und m-Verbindungen vertauschen nun die Plätze.

Bei den Phthalsäureestern liegen die Werte so nahe beieinander, daß man einstweilen nicht angeben kann, welches ihre Reihenfolge ist. Von Beispielen, wo die o-Verbindung ein höheres Molekularvolumen als die p-Verbindung hat, seien die Anisidine und die Propylphenetole genannt; irgendwelche Beziehungen sind vorläufig nicht zu erkennen.

§ 45. **Häufungszentren anderer Natur.** In allen vorangehenden Fällen bildete stets nur der Kohlenstoff das Häufungszentrum, und die Frage liegt nahe, ob auch andere mehrwertige Elemente dazu fähig sind. Von Interesse wäre in erster Linie das Verhalten des Stickstoffs; leider läßt sich trotz der großen Fülle organischer Stickstoffverbindungen, weil gerade diejenigen, die man zu Rate zu ziehen hat, nicht genügend untersucht sind, hierüber bis jetzt keine allgemeine Aussage machen. Dagegen hat man bei gewissen anderen Elementen namentlich in neuester Zeit Erfahrungen gesammelt, die die Frage aufs bestimmteste bejahen. Es sind dies anorganische Elemente, die mit dem Kohlenstoff in die vierte Familie des periodischen Systems gehören.

Sehr klar kommen die Häufungserscheinungen bei den Verbindungen des Siliziums zum Durchbruch. Eine größere Anzahl solcher Verbindungen wurde von Bygdén rein hergestellt und physikalisch unter-

Siliziumverbindungen		V_M^{20}	*Si*
Tetramethyl-monosilan	$Si(CH_3)_4$	136,7	7,5
Trimethyl-äthyl-monosilan	$(C_2H_5)Si(CH_3)_3$	149,8	4.2
Trimethyl-propyl-monosilan	$(C_3H_7)Si(CH_3)_3$	165,9	4,2
Dimethyl-diäthyl-monosilan	$(C_2H_5)_2Si(CH_3)_2$	162,4	0,7
Trimethyl-butyl-monosilan	$(C_4H_9)Si(CH_3)_3$	181,6	3,7
Dimethyl-äthyl-propyl-monosilan	$(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_3)_2$	178,6	0,7
Trimethyl-isoamyl-monosilan	$(CH_3)CHCH_2CH_2Si(CH_3)_3$	198,5	4,2
Dimethyl-äthyl-isobutylmonosilan	$(CH_3)_2CHCH_2(C_2H_5)Si(CH_3)_2$	194,4	0,2
Tetraäthyl-monosilan	$(C_2H_5)_4Si$	188,7	− 5,5
Triäthyl-propyl-monosilan	$(C_2H_5)_3(C_3H_7)Si$	205,2	− 5,3
Triäthyl-butyl-monosilan	$(C_2H_5)_3(C_4H_9)Si$	221,6	− 5,2
Propyl-siliziumchlorid	$C_3H_7SiCl_3$	158,6	19,3
Siliziumchlorid	$SiCl_4$	114,7	15,5

sucht[1]). Die voranstehende Tabelle, welche sich auf diese Beobachtungen gründet, enthält zur Kennzeichnung des Häufungseinflusses in der mit *Si* überschriebenen Spalte das Atomvolumen des Siliziums, das so ermittelt wurde, daß von V_M^{20} die Raumerfüllung der übrigen Atome subtrahierte. Für CH_2 und H_2 wurden dazu die Werte des § 25 und für Cl der in § 29 gegebene Maximalwert 24,8 benutzt.

Das Atomvolumen des Siliziums beläuft sich in den methylfreien Monosilanen im Mittel auf etwa —5,3 ccm, ist also negativ wie das des Kohlenstoffs. Spielen dagegen Methylhäufungen herein, so steigt sein Wert ganz gewaltig an. Er wächst bei maximaler Methylhäufung, d. h. im Tetramethylmonosilan auf +7,5; die Häufung bewirkt demnach eine Steigerung um rund 13 ccm. In dem Maße als das Methyl durch andere nicht eurogene Radikale ersetzt wird, erniedrigt sich diese hohe Steigerung; sie beträgt beim Trimethyläthylderivat 9,5, beim Dimethyldiäthylderivat 6,0 und verschwindet beim Tetraäthylmonosilan.

Auch das Chlor entfaltet seinen eurogenen Charakter mit voller Kraft und kann, wie das Propylsiliziumchlorid zeigt, das Atomvolumen des Siliziums um nahezu 25 ccm in die Höhe treiben. Ein hoher Häufungseinfluß besteht schon im Siliziumchlorid, also in einer rein anorganischen Substanz. Die Eurogene üben zweifellos auch sonst im Gebiete der anorganischen Chemie ihre spezifischen Wirkungen aus, und unter richtiger Berücksichtigung der Häufungserscheinungen werden sich auch dort die Tatsachen in neuem Lichte und weniger regellos darbieten.

Weniger ausgeprägt sind die Häufungserscheinungen bei den Verbindungen des Bleis. Das für den Nachweis erforderliche Material wurde vorwiegend von Grüttner und Krause[2]) zutage gefördert.

Bleiverbindungen		V_M^{20}	*Pb*
Tetramethyl-blei	$Pb(CH_3)_4$	134,0	4,8
Trimethyl-äthyl-blei . . .	$C_2H_5Pb(CH_3)_3$	148,9	3,5
Dimethyl-diäthyl-blei . . .	$(C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$	165,0	3,2
Methyl-triäthyl-blei . . .	$(C_2H_5)_3Pb(CH_3)$	180,6	2,6
Tetraäthyl-blei	$(C_2H_5)_4Pb$	195,7	1,4
Dimethyl-diisoamyl-blei . .	$(iC_5H_{11})_2Pb(CH_3)_2$	265,3	6,0
Diäthyl-diisoamyl-blei . .	$(C_2H_5)_2(iC_5H_{11})_2Pb$	296,2	4,4

[1]) B. **44**, 2651 (1911). Ph. Ch. **90**, 246 (1915).

[2]) B. **49**, 1125, 1415, 1546 (1916); **50**, 207, 579 (1917). A. **415**, 338 (1918). — Siehe auch Möller u. Pfeiffer, B. **49**, 2441 (1916).

Das Atomvolumen des Bleis ist im Tetramethylderivat am größten und sinkt in den anderen Alkylderivaten ab. Da, wo auch der Kohlenstoff Zentrum einer Methylhäufung ist, wie in den beiden letzten Substanzen, geht es wieder in die Höhe; dabei genießt die Dimethylverbindung einen offenkundigen Vorzug vor der Diäthylverbindung.

Das Molekularvolumen unter anderen Vergleichsbedingungen.

§ 46. **Das Molekularvolumen beim Siedepunkt.** Ausgehend von der Vorstellung, daß siedende Stoffe korrespondierende Temperaturen hätten, und geleitet von der Zuversicht, einfachen Regelmäßigkeiten zu begegnen, wählte Kopp[1]) als Vergleichstemperatur für das Molekularvolumen den Siedepunkt. Spätere Autoren, so Schiff, ferner Lossen und dessen Mitarbeiter, sind ihm darin gefolgt und haben reichlich Material zusammengetragen. Dabei hat sich gezeigt, daß die zuerst beobachteten Regelmäßigkeiten, nach denen das Molekularvolumen als eine nahezu rein additive Eigenschaft erschien, keine allgemeinere Geltung besitzen, und daß auch Kopps Satz von der Gleichheit des Molekularvolumens isomerer Verbindungen hinfällig ist. Die anderen Koppschen Sätze sind zwar auch keine feststehenden Regeln, können aber, wie Lossen entwickelte, so ausgestaltet werden, daß sie bei Anbringung gewisser Korrektionen noch gute Dienste leisten.

Das Molekularvolumen beim Siedepunkt scheint gegenüber dem bei gleichen Temperaturen gewisse Vorteile in Aussicht zu stellen. Da bei Isomeren das höher siedende höher erhitzt werden muß, also einer stärkeren Ausdehnung unterworfen wird, gleichen sich in der großen Anzahl von Fällen, wo dasselbe auch die höhere Dichte aufweist, die Dichtenunterschiede mehr oder weniger aus. Dies geht aber offenbar doch nicht so weit, daß die Unterschiede verschwinden, und so kommt es, daß selbst einander sehr nahestehende Isomere dennoch ungleiches Molekularvolumen haben können. Das Verhalten der Isomeren ausführlicher zu besprechen, ist unnötig, denn das Bild, das sich vor uns ausbreitete, wäre im wesentlichen wieder dasselbe wie im vorangehenden Abschnitt.

Ein anderer Vorteil liegt unzweifelhaft darin, daß der Aggregatzustand, den die Körper bei gewöhnlicher Temperatur einnehmen, keine Rolle mehr spielt, und daß somit flüssige und feste Substanzen, wofern sie nur unzersetzt sieden, in gleicher Weise herangezogen werden können. Dieser Vorteil wird freilich durch den Nachteil größerer Versuchsfehler häufig wieder aufgewogen.

---

[1]) Eine Darlegung seiner Stellungnahme und eine Uebersicht über die gesamte einschlägige Literatur bis zum Jahre 1889 findet sich in A. **250**, 1 (1889).

Zur Bestimmung des Molekularvolumens beim Siedepunkt ermittelt man zunächst mit Hilfe eines Dilatometers die Dichte für eine Reihe niedrigerer Temperaturen und extrapoliert dann daraus den Wert für die unter dem Druck von einer Atmosphäre herrschende Siedetemperatur. Die Methode ist umständlich, und daher haben Ramsay[1]) und später Schiff[2]) Apparate konstruiert, die das Verfahren abkürzen und die Dichtebestimmung unmittelbar beim Siedepunkt gestatten. Die meisten dieser Untersuchungen liegen zeitlich ziemlich weit zurück und bedienen sich daher noch der alten Atomgewichte; auf die umfangreichen Angaben Lossens[3]) mich stützend, habe ich die Werte dem heutigen Stand entsprechend umgerechnet, wodurch nun die Konstanten etwas höher ausfallen.

§ 47. **Das Verhalten der Ester und Aether.** Da in den homologen Reihen die Siedepunkte und damit die Vergleichstemperaturen ansteigen, so wird, falls dies nicht schon bei den niedermolekularen Gliedern eintritt, sicher bei den höhermolekularen die Dichte dauernd abnehmen. Ein Grenzwert der Dichte besteht nicht mehr. Der Zuwachs des Molekularvolumens wird nirgends konstant und vergrößert sich mehr und mehr. Beispiele hiefür sind die von Elsässer[4]) und von Gartenmeister[5]) untersuchten Fettsäureester, von welchen die Reihe der Methylester angeführt sei.

Methylester der		V_M beob.	Zuwachs	V_M ber.
Ameisensäure . .	$C_2H_4O_2$	62,9		63,0
			20,9	
Essigsäure . . .	$C_3H_6O_2$	83,8		84,3
			21,1	
Propionsäure . .	$C_4H_8O_2$	104,9		106,0
			22,2	
Buttersäure . .	$C_5H_{10}O_2$	127,1		128,3
			22,5	
Valeriansäure . .	$C_6H_{12}O_2$	149,6		151,0
			23,2	
Capronsäure . .	$C_7H_{14}O_2$	172,8		174,3
			24,1	
Oenanthsäure . .	$C_8H_{16}O_2$	196,9		198,0
			24,0	
Caprylsäure . .	$C_9H_{18}O_2$	220,9		222,3
			25,7	
Pelargonsäure . .	$C_{10}H_{20}O_2$	246,6		247,0

Der Zuwachs beträgt bei den ersten Gliedern etwa 21 bis 22 ccm vergrößert sich bei den zuunterst angeschriebenen auf 24 bis 25 ccm

[1]) Soc. **35**, 463 (1879).
[2]) A. **220**, 78 (1883). — Siehe auch: Neubeck, Ph. Ch. **1**, 649 (1887).
[3]) A. **254**, 42 (1889).
[4]) A. **218**, 302 (1883).
[5]) A. **233**, 249 (1886).

erreicht aber damit keineswegs eine obere Grenze und nimmt z. B. beim Uebergang vom Heptyl- zum Oktylester der Caprylsäure, deren Molekularvolumina 378,3 und 406,0 sind, den erheblich höheren Wert von 27,7 ccm an.

Lossen[1]) kleidet die Werte des Zuwachses in eine arithmetische Progression ein, behandelt sie somit, als ob sie von Glied zu Glied sich um den gleichen Betrag vergrößerten. Diese Ausgleichung hat zu bedeuten, daß das Molekularvolumen außer von der ersten auch von der zweiten Potenz der Kohlenstoffzahl n der Ester $C_nH_{2n}O_2$ abhängt. Bezeichnet man das Molekularvolumen des niedrigsten Esters, des Ameisensäuremethylesters, mit dem Buchstaben A, so gilt dann für alle höheren Ester:

$$V_M = A + \alpha\,(n-2) + \beta\,(n-2)^2.$$

α und β sind zu ermittelnde Konstanten. Um den Zuwachs ΔV_M zu formulieren, subtrahiert man vom Werte, den V_M für n hat, den für $n-1$, wodurch man erhält:

$$\Delta V_M = \alpha - \beta + 2\beta\,(n-2).$$

Der Anstieg im Zuwachs selbst ist daher durch 2β ausgedrückt. Berechnet man ihn nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergibt sich nicht in allen Reihen dieselbe Zahl; sie bewegt sich in der Gegend von 0,4 bis 0,6, und ohne daß die Ausgleichung wesentlich leidet, kann man die von Lossen genommene Zahl 0,5 als allgemeinen Durchschnitt gebrauchen und sonach setzen:

$$\beta = \frac{1}{4}.$$

Eine andere Klasse von Stoffen, wo für die Verfolgung homologer Reihen genügend Material bekannt ist, sind die Aether, die sich den Estern auffallend ähnlich verhalten. Nicht allein, daß sie sich derselben mathematischen Formel fügen, sie liefern auch für die Konstanten innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Werte. Dies beruht auf der von Dobriner[2]) nachgewiesenen Tatsache, daß die Molekularvolumina der

Derivat des	Aethyläther		Essigsäureester		Differenz	V_M ber.
	Formel	V_M beob.	Formel	V_M beob.		
Aethylalkohols .	$C_2H_5OC_2H_5$	106,5	$CH_3COOC_2H_5$	106,5	±0,0	106,0
Propylalkohols .	$C_2H_5OC_3H_7$	127,9	$CH_3COOC_3H_7$	128,7	+0,8	128,3
Butylalkohols .	$C_2H_5OC_4H_9$	150,5	$CH_3COOC_4H_9$	151,5	+1,0	151,0
Heptylalkohols .	$C_2H_5OC_7H_{15}$	222,4	$CH_3COOC_7H_{15}$	222,0	−0,4	222,3
Octylalkohols .	$C_2H_5OC_8H_{17}$	246,7	$CH_3COOC_8H_{17}$	246,7	±0,0	247,0

[1]) A. **254**, 45 (1889). — Der von uns im Nachfolgenden beschrittene Weg zur Ableitung der Formel und der Konstanten ist verschieden von dem, den Lossen einschlug. Er gibt uns in kürzerer Weise Einblick in die Leistungsfähigkeit der Formel.

[2]) Dobriner, A. **243**, 1 (1888).

Ester und der Aether von der nämlichen Kohlenstoffzahl beinahe völlig zusammenfallen. Schon Kopp hatte bemerkt, daß der Ersatz von zwei H-Atomen durch ein O-Atom in gewissen Fällen nur geringe Aenderungen des Molekularvolumens bedingt. In der voranstehenden Tabelle sind Aethyläther und Essigester miteinander verglichen.

§ 48. **Das Atomvolumen des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Wasserstoffs.** Mit Benutzung des eingeführten quadratischen Zusatzgliedes muß sich das Molekularvolumen eines Esters oder Aethers von der Zusammensetzung $C_nH_mO_p$, wenn der additive Charakter gewahrt bleiben soll, in der Form:

$$V_M = cn + hm + op + \frac{1}{4}(n-2)^2$$

wiedergeben lassen. Die Atomkonstanten c, h und o sind die Volumina, welche den einzelnen Atomen der Anfangsglieder beider Stoffklassen zukommen, und werden deshalb von Lossen *Anfangsvolumina* genannt. Die Notwendigkeit des quadratischen Zusatzgliedes beweist, daß beim Aufsteigen in den homologen Reihen diese Konstanten nicht mehr ganz die den einzelnen Atomen entsprechenden Räume messen; der kürzeren Ausdrucksweise halber empfiehlt es sich aber dennoch, die schon früher eingebürgerte Bezeichnung *Atomvolumen* für sie beizubehalten.

Für die Ester ist $p = 2$ und $m = 2n$ und daher:

$$V_{Ester} = (c + 2h)n + 2o + \frac{1}{4}(n-2)^2.$$

Für die Aether ist $p = 1$ und $m = 2n + 2$ und somit:

$$V_{Aether} = (c + 2h)n + 2h + o + \frac{1}{4}(n-2)^2.$$

Aus dem von Dobriner erbrachten Nachweis gleichen Molekularvolumens der beiden Stoffklassen folgt das Zusammenfallen der zwei Gleichungen und daraus weiter:

$$o = 2h,$$

oder in Worten: I n E s t e r n u n d A e t h e r n b e t r ä g t d a s A t o m v o l u m e n d e s S a u e r s t o f f s d a s D o p p e l t e v o n d e m d e s W a s s e r s t o f f s.

Diese Gleichungen sind im vorangehenden Paragraphen in der Form:

$$V_M = A + \alpha(n-2) + \frac{1}{4}(n-2)^2$$

geschrieben worden und enthalten als einzige Variable nur noch die Kohlenstoffzahl n; daher gilt:

$$c + 2h = \alpha$$
$$4h = A - 2\alpha.$$

Sowie α bekannt ist, werden also c und h leicht berechenbar. Die Konstante α ist aus dem Anstieg des Molekularvolumens nach den Verfahren

der Ausgleichungsrechnung zu ermitteln und hat natürlich nicht in jeder der homologen Reihen genau den gleichen Wert. Die Befunde gehen aber nicht weit auseinander und liegen in der Gegend von 21. Dieser ungefähre Wert beträgt merkwürdigerweise ein Drittel von A, das gleich 62,9 ist, und setzt man geradezu voraus, daß

$$\alpha = \frac{1}{3} A$$

sei, so entspringt die höchst einfache Bezeichnung:

$$c = o = 2\,h = \frac{\alpha}{2}.$$

Dieses Resultat erscheint so auffällig, daß eine sorgfältige Prüfung, ob es sich dabei nicht bloß um ein Spiel des Zufalls handelt, nicht zu umgehen ist. Ausschlaggebend ist in erster Linie der Wert von A, der ja mit größeren Beobachtungsfehlern behaftet sein könnte, und darum hat die Prüfung auf einem Weg zu geschehen, der von dem Ameisensäuremethylester völlig unabhängig ist. Man kann so vorgehen, daß man in die obigen Ausdrücke für V_M die fragliche Beziehung einsetzt, wodurch kommt:

$$V_M = \alpha(n+1) + \frac{1}{4}(n-2)^2,$$

und dann die Differenz $V_M - \frac{1}{4}(n-2)^2$ durch $n+1$ dividiert. Hat die fragliche Beziehung einen tatsächlichen Hintergrund, so muß der so errechnete Quotient nicht nur konstant, sondern zugleich ein sehr zuverlässiger Wert für α sein. Zur Beurteilung seien wieder die Reihe der homologen Aethyläther und die der homologen Essigester vorgeführt.

	Aethyläther
n	α
4	21,10
5	20,94
6	20,93
9	21,02
10	20,97

Mittelwert: 20,99

	Essigsäureester
n	α
3	20,89
4	21,10
5	21,07
6	21,07
7	21,02
8	21,04
9	20,98
10	20,97

Mittelwert: 21,02

Die so für α errechneten Werte sind überraschend wenig voneinander verschieden und weichen in der Tat von der Zahl 21 kaum ab. Eine analoge Rechnung für die Paraffine mit unverzweigten Ketten lehrt, daß

auch diese sich der aufgefundenen Beziehung fügen. Das Gesamtmittel aller bis jetzt untersuchter Paraffine, Aether und Ester mit unverzweigten Ketten und primären Radikalen ergibt sich zu 20,99, so daß man unbeschadet der Genauigkeit setzen darf:

$$\alpha = 21,00.$$

Hiernach beträgt dann

das Atomvolumen des Kohlenstoffs:	10,50	ccm
„ „ „ Sauerstoffs:	10,50	„
„ „ „ Wasserstoffs:	5,25	„

Die von Kopp ausgesprochene Regel, daß das Atomvolumen des Kohlenstoffs doppelt so groß wie das des Wasserstoffs ist, bestätigt sich also vorzüglich, sofern man unter Atomvolumen die Atomkonstanten versteht. Einen tieferen Sinn kann man freilich aus ihr nicht herauslesen, und so lange die wahre Bedeutung des quadratischen Zusatzgliedes nicht aufgeklärt ist, besteht kein Recht, die Atomkonstanten als wirkliche Maßstäbe des Atomvolumens anzusehen. In dem Koppschen Satze mehr als eine gut brauchbare Rechenregel anzunehmen, erscheint auch darum als gewagt, weil bei Uebertragung der Lossenschen Formel auf andere Stoffklassen, z. B. auf Ester zweibasischer Säuren, die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten oft sehr zu wünschen übrig läßt[1]).

Nach Einsetzung der abgeleiteten Zahlenwerte lautet nun die Lossensche Formel:

$$V_M = 10,50\, n + 5,25\, m + 10,50\, p + \frac{1}{4}\,(n-2)^2.$$

Nach ihr sind in den vorstehenden Tabellen die theoretischen Molekularvolumina berechnet worden. Sie wird von Lossen für alle aliphatischen Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $C_nH_mO_p$ benutzt.

§ 49. **Das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs.** So brauchbar die Lossensche Formel bei Aethern, Estern und Kohlenwasserstoffen ist, so wenig befriedigt sie bei Alkoholen und Säuren. Das eigene Verhalten dieser beiden Stoffklassen ist schon Kopp aufgefallen, der darum für das Sauerstoffatom des Hydroxyls ein besonderes Atomvolumen annahm. Er benutzte hierfür die Zahl 7,8, die er durch Subtraktion des Atomvolumens des Wasserstoffs vom Molekularvolumen des Wassers gewann[2]). Lossen wies nach, daß der Wert außerordentlich schwankend und in vielen Alkoholen ganz erheblich kleiner ist.

[1]) Vielleicht in manchen Fällen nur infolge von Häufungserscheinungen oder gar von Beobachtungsfehlern. Die Reinheit des Materials scheint vielfach recht zweifelhaft.

[2]) Mit unseren Konstanten berechnet sich diese Zahl zu 8,3.

Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Molekularvolumina primärer, normaler Alkohole, ferner die berechneten Molekularvolumina der entsprechenden Paraffine und in der letzten Spalte die das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs messende Differenz dieser Zahlen.

n	Molekularvolumen des		Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs
	Alkohols $C_nH_{2n+2}O$	Paraffins C_nH_{2n+2}	
1	42,7	31,8	10,9
2	62,5	52,5	10,0
3	81,5	73,8	7,7
4	102,2	95,5	6,7
5	123,8	117,8	6,0
6	146,5	140,5	6,0
7	168,5	163,8	4,7
8	191,0	187,5	3,5

Der Methyl- und der Aethylalkohol verhalten sich noch normal und ergeben für den Hydroxylsauerstoff annähernd dasselbe Atomvolumen, welches wir für den Aethersauerstoff fanden. In den höheren Gliedern fällt es aber stetig ab und sinkt im Octylalkohol bis auf ein Drittel des ursprünglichen Betrags. Lossen hat dieser in den höheren Gliedern sich ausbreitenden Störung Rechnung getragen, indem er bei den Alkoholen die aus seiner Formel hervorgehenden Werte des Molekularvolumens um 3,46 % erniedrigte.

Wie ich gefunden habe, kann man der Störung dadurch, daß man nicht das Hydroxyl, sondern den Komplex CH_2OH als Substituenten auffaßt, besser Herr werden. Stellt man den Alkoholen die Paraffine mit einer um eins verkleinerten Kohlenstoffzahl gegenüber, so erhält man für die Raumerfüllung dieses Komplexes Werte, die vom Propylalkohol ab nahezu konstant sind.

n	Molekularvolumen des		Volumen von CH_2OH minus H	V_M berechnet für $C_nH_{2n+2}O$
	Alkohols $C_nH_{2n+2}O$	Paraffins $C_{n-1}H_{2n}$		
3	81,5	52,5	29,0	80,8
4	102,2	73,8	28,4	102,0
5	123,8	95,5	28,3	123,8
6	146,5	117,8	28,7	146,0
7	168,5	140,5	28,0	168,8
8	191,0	163,8	27,2	192,0
			Mittelwert: 28,27	

Das Molekularvolumen der Alkohole kann demnach von $n = 3$ ab durch die Formel:

$$V_M = c\,(n-1) + 2hn + \frac{1}{4}\,(n-3)^2 + 28{,}27$$

ausgedrückt werden. Durch Umformung und teilweise Einsetzung der Zahlenwerte von c, h und o ergibt sich daraus ganz glatt[1]):

$$V_M = cn + h\,(2n+2) + \left(o - 2 - \frac{n}{2}\right) + \frac{1}{4}\,(n-2)^2.$$

Der hierin auftretende Ausdruck $o - 2 - \frac{n}{2}$, d. h. $8{,}5 - \frac{n}{2}$, ist als das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs anzusehen, und mit ihm sind die in der letzten Spalte der vorangehenden Tabelle befindlichen Molekularvolumina, die mit den beobachteten gut übereinstimmen, berechnet.

In ähnlicher Weise hat man bei Säuren das ganze Karboxyl als Substituenten zu betrachten. Die beiden ersten Glieder, Ameisensäure und Essigsäure, fallen wieder aus der Reihe heraus.

n	Molekularvolumen der		Volumen von COOH minus H	V_M berechnet für $C_nH_{2n}O_2$
	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Paraffine $C_{n-1}H_{2n}$		
3	86,1	52,5	33,6	87,1
4	108,6	73,8	34,8	108,3
5	130,3	95,5	34,8	130,1
6	153,1	117,8	35,3	152,3
7	174,8	140,5	34,3	175,1
8	198,3	163,8	34,5	198,3
			Mittelwert: 34,55	

Man erhält dann:

$$V_M = c\,(n-1) + 2hn + \frac{1}{4}\,(n-3)^2 + 34{,}55$$
$$= cn + 2hn + \left(2o + 4{,}3 - \frac{n}{2}\right) + \frac{1}{4}\,(n-2)^2.$$

Das Atomvolumen des Hydroxylsauerstoffs ist hier durch den Ausdruck $o + 4{,}3 - \frac{n}{2}$, d. h. durch $14{,}8 - \frac{n}{2}$ dargestellt und somit um 6,3 ccm größer als in Alkoholen. Das Hydroxyl richtet also seinen Einfluß ganz nach der Natur der Verbindung, der es angehört.

§ 50. **Aethylenbindungen und Benzolderivate.** Lossen nimmt als Aequivalent für eine Aethylenbindung die abgerundete Zahl 3, welche man auch für die neuberechneten Werte des Molekularvolumens beibehalten kann. Großes Gewicht ist auf diese Zahl nicht zu legen, denn unzweifelhaft besaßen viele der untersuchten ungesättigten Substanzen

[1]) Bis auf die geringfügige Differenz von 0,02.

nicht den nötigen Grad der Reinheit. Ich gebe hier einige Beispiele, wo das Material einigermaßen zuverlässig erscheint und annähernde Uebereinstimmung besteht.

Ungesättigte Verbindungen		V_M beob.	V_M ber.
Amylen	C_5H_{10}	110,6	110,3
Diallyl	C_6H_{10}	126,6	125,5
Allylalkohol . .	C_3H_6O	74,3	73,3
Allyläther . . .	$C_6H_{10}O$	136,0	136,0
Allylacetat . . .	$C_5H_8O_2$	121,8	120,8

Bei Benzolderivaten geht Lossen von der Koppschen Ansicht aus, daß 4 H durch 2 C ohne wesentliche Aenderung des Molekularvolumens ersetzt werden können, wenn man analoge gesättigte und aromatische Verbindungen miteinander vergleicht, beispielsweise Butyl- mit Phenyl- oder Hexyl- mit Xylylverbindungen. Das Volumwachstum ist in einer Reihe aromatischer Verbindungen demnach für $n-4$ Kohlenstoffatome ebenso groß wie in einer analogen Reihe gesättigter Verbindungen für $n-2$ Kohlenstoffatome. Das Molekularvolumen einer aromatischen Verbindung $C_nH_mO_p$ müßte sich daher nach der Formel:

$$V_M = 10{,}5\, n + 5{,}25\, m + 10{,}5\, p + \frac{1}{4}(n-4)^2$$

berechnen lassen. Für jede Aethylenbindung in der Seitenkette kommt

Benzolderivate		V_M beob.	V_M ber.
Benzol	C_6H_6	96,0	95,5
Toluol	C_7H_8	118,4	117,8
Styrol	C_8H_8	131,5	133,0
Benzylalkohol	C_7H_8O	123,2	122,8
Phenol	C_6H_6O	102,1	101,0
Phenetol	$C_8H_{10}O$	149,2	151,0
Phenyloctyläther	$C_{14}H_{12}O$	297,1	298,0
Benzaldehyd	C_7H_6O	118,3	117,8
Benzoesäureäthylester . . .	$C_9H_{10}O_2$	175,2	174,3
Phenylpropionsäureäthylester	$C_{11}H_{14}O_2$	222,2	222,3
Zimtsäureäthylester	$C_{11}H_{12}O_2$	213,8	214,8
Naphthalin	$C_{10}H_8$	148,5	156,0

dann noch ein Zuschlag von 3 ccm, hingegen nicht für jene des Benzolrings, da deren Einfluß von der Formel schon von allein berücksichtigt wird. Ueber die Brauchbarkeit der Formel gibt voranstehende Tabelle Rechenschaft; das phenolische Hydroxyl ist in ihr wie das alkoholische mit dem Betrage $8{,}5 - \frac{n}{2}$ in Ansatz gebracht.

Die Uebereinstimmung ist in vielen und zwar ganz verschieden gelegenen Fällen genügend und in einigen sogar gut; in manchen aber ist sie durchaus unzulänglich, so vor allem bei den Verbindungen mit mehreren Benzolkernen. Während sonst die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten kaum 1 % des Molekularvolumens übersteigt, beträgt sie beim Naphthalin 4,5 und beim Anthracen 17,1 %.

§ 51. **Die Konstanten anderer Elemente.** Lossen hat das Molekularvolumen von Verbindungen, welche außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthalten, in dieselben Formeln eingekleidet und für die dabei in Betracht kommenden Atome und Radikale die folgenden Konstanten angenommen:

Cl	22,8	N^{III}	7	S	23,5
Br	29,1	CN	30	P^{III}	25,9
J	39,6	NO_2	32,6	P^{V}	19,3[1])

Angesichts der geringen Genauigkeit, welchen diesen Werten beizumessen ist, hat es keinen Zweck, sie auf die gegenwärtigen Atomgewichte umzurechnen. Die Zahlen gründen sich auf zu wenig und vielfach auf unsicherem Material und entbehren auch der Rücksichtnahme auf die Eurogenie, so daß sie nur als Generalmittel, die alle strukturellen Einzelheiten zudecken, angesehen werden können.

Derselbe Einwand erhebt sich übrigens schon bei den einfachsten Verbindungen. So berechnet sich für den Acetaldehyd ein um 7,8 % und für das Aceton ein um 5,2 % zu kleiner Wert, und für die höheren Homologen liegen fast gar keine Beobachtungen vor. Daß der Aether- und der Karbonylsauerstoff, wie die Lossenschen Formeln verlangen, gleichen Raum erfüllen, ist wenig wahrscheinlich, und bei weiterer Ausdehnung der in neuerer Zeit freilich kaum mehr ausgeführten Untersuchungen werden Unterschiede schon zum Vorschein kommen. Auch die Ansicht, daß die Atomkonstante des Kohlenstoffs das Doppelte von der des Wasserstoffs betrage, ist auf zu schmaler Grundlage entwickelt, um als endgültig aufgefaßt werden zu dürfen. Die Anwesenheit des quadratischen Zusatzgliedes läßt aus mathematischen Gründen noch be-

1) Siehe dazu: Arbusow u. Iwanow, ж. 47, 2015 (1915). C. **1916**, I, 308, welche für den Phosphor andere und stark wechselnde Werte bekamen.

liebige andere Auslegungen zu[1]). Zusammenfassend kann man sich dahin ausdrücken, daß das Molekularvolumen beim Siedepunkt gegenüber dem bei gleichen Temperaturen lediglich die Beobachtungsmethoden erschwert, ohne neue weitergreifende Gesichtspunkte zutage zu fördern.

§ 52. **Atomvolumen und Valenz der Elemente.** Nach Gervaise Le Bas[2]) hängt das Molekularvolumen in höchst einfacher Weise mit der Wertigkeit der die Verbindung aufbauenden Elemente zusammen. Er addiert die Valenzen der Atome des Moleküls, nennt diese Summe die Valenzzahl W und findet nun, daß das Molekularvolumen derselben proportional ist. Der mit S bezeichnete Proportionalitätsfaktor hat, insofern es sich um das Molekularvolumen beim Siedepunkt handelt, bei Paraffinen, Olefinen und Acetylenen den Wert 3,70. Er ist das Atomvolumen des Wasserstoffs, und das des Kohlenstoffs ist angesichts der Vierwertigkeit dieses Elements viermal größer, also $4\,S = 14{,}80$. Der Anstieg des Molekularvolumens in homologen Reihen berechnet sich damit zu 22,20.

In ungesättigten Verbindungen ist auf doppelte und dreifache Bindungen keine weitere Rücksicht zu nehmen. Dagegen bewirken Ringschlüsse Kontraktionen, die auf Verminderungen des Atomvolumens einzelner Atome zurückzuführen sind und im Dreiring etwa 6, im Fünfring etwa 12 und im Sechsring etwa 15 betragen.

In Sauerstoffverbindungen hat der Hydroxylsauerstoff in Uebereinstimmung mit seiner Zweiwertigkeit das doppelte Atomvolumen des Wasserstoffs, somit $2\,S = 7{,}4$. Das gleiche gilt für den Aethersauerstoff der Ester und der Phenoläther, dagegen nicht mehr für den der aliphatischen Aether, in denen er das dreifache Atomvolumen des Wasserstoffs, also $3\,S = 11{,}1$ hat. Da chemisch keine Veranlassung vorliegt, den Aethersauerstoff bald zwei-, bald dreiwertig anzunehmen, so sind damit die Grundpfeiler der Theorie bereits erschüttert. Der doppelt gebundene Sauerstoff hat in Aldehyden und Ketonen das erwartete Volumen $2\,S$, dagegen in Karbonsäuren und deren Ester wieder regelwidrig $3\,S$.

Für die anderen Elemente wird angenommen: dreiwertiger Stick-

---

[1]) Um die Willkürlichkeit der Auslegung zu kennzeichnen, habe ich der Lossenschen Formel auf Geratwohl folgende Gestalt gegeben:

$$V_M = 20{,}5\,n + 1{,}25\,m + 10{,}5\,p + \frac{1}{4}\,(n-6)^2.$$

Nimmt man an, daß die Atomkonstante des Aethersauerstoffs 10,5 und die des Karbonylsauerstoffs 2,5 beträgt, so erhält man genau die gleichen Resultate wie mit der ursprünglichen Formel. Die Atomkonstanten des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs stehen aber durchaus nicht mehr im Verhältnis 2 : 1 zu einander. In Benzolderivaten lautet das letzte Glied: $\frac{1}{4}\,(n-8)^2$ und kommt eine Kontraktion von 36 hinzu.

[2]) Phil. Mag. [6] **16**, 60 (1908). Chem. News **98**, 85 (1908); **99**, 206 (1909); **102**, 226 (1911); **104**, 151 (1912).

stoff: 3 *S*; Chlor: 6 *S*; Brom: 7 *S*; Jod: 10 *S*; Schwefel: 6 *S* und 7 *S*. Die Faktoren, mit denen hier *S* zu multiplizieren ist, zeigen nur noch zum Teil eine Beziehung zur Wertigkeit; sie dienen dazu, um die Summe *W* zu berechnen, von der dann, genauer noch als oben angegeben, das Molekularvolumen gemäß folgender Gleichung abhängt:

$$V_M = WS + W(W - 40)K.$$

K ist eine Konstante und gleich 0,0055. *S* hat den Wert 3,66—3,68. Die wahre Bedeutung dieser Gleichung, die übrigens in jeder homologen Reihe erst vom dritten Gliede ab gilt, liegt darin, daß das Molekularvolumen nicht mehr rein linear von der Kohlenstoffzahl *n* abhängt. Durch die Hinzufügung eines quadratischen Zusatzglieds wird aber ganz auf die von Lossen geschaffene Unterlage zurückgegriffen, nur daß eben für den Kohlenstoff nicht das doppelte, sondern das vierfache Atomvolumen des Wasserstoffs angesetzt ist. Man sieht, daß man mit zwei völlig verschiedenen Ansätzen zum gleichen Ziel gelangen kann. Solange man eben noch auf ein beschränktes Tatsachenmaterial angewiesen und gezwungen ist, zahlreiche Ausnahmen einzugestehen, so lange man sich ohnehin mit einer geringen Genauigkeit zufrieden gibt, stehen natürlich viele Wege offen, und sind außer den beiden Ansätzen noch anderen mindestens ebenso gute Erfolge beschieden [1]).

§ 53. **Das Molekularvolumen beim Schmelzpunkt.** Auch wenn die Vergleichstemperatur nicht der Siede- sondern der Schmelzpunkt ist, kommen bei flüssigen Substanzen Regelmäßigkeiten zum Vorschein. Krafft [2]) stellte an hochmolekularen Paraffinen fest, daß das spezifische Gewicht nur ganz langsam zunimmt und in sehr hohen Gliedern einem Grenzwert zustrebt. Die nachstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte (mit F. überschrieben), die Dichten der eben geschmolzenen Substanzen, das Molekularvolumen und im Hinblick auf die Untersuchungen von Gervaise Le Bas den Quotienten aus diesem Volumen und der Valenzsumme $6n + 2$.

Da dieser Quotient konstant ist, so kann man das Molekularvolumen durch die Formel:

$$V_M = (6n + 2) \times 2{,}975$$

ausdrücken. Dasselbe verhält sich hier also streng additiv und erlaubt die Aufstellung von Atomkonstanten; das Atomvolumen des Wasserstoffs wird gleich dem Quotienten 2,975 und das des Kohlenstoffs 4 mal größer, d. h. gleich 11,901. Ob diese Verhältniszahl 4 tatsächlich mit der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zusammenhängt, wie Gervaise Le Bas ausspricht [3]), ist noch fraglich. Bei den hochmolekularen Ketonen, die

[1]) Siehe auch die Sterentheorie von H. Schröder, B. **13**, 1560 (1880).
[2]) B. **15**, 1720 (1882); **19**, 2218 (1886).
[3]) Proc. Chem. Soc. **22**, 322 (1906). C. **1907**, I, 399.

Normale Paraffine		F.	d_4^F	V_M	$\frac{V_M}{6n+2}$
Undecan	$C_{11}H_{24}$	− 26,5°	0,7745	201,7	2,967
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	− 12°	0,7731	220,2	2,976
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	− 6,2°	0,7755	237,6	2,971
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+ 4,5°	0,7753	255,8	2,974
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+ 10°	0,7758	273,7	2,975
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+ 18°	0,7754	291,9	2,979
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+ 22,5°	0,7767	309,5	2,976
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	+ 28°	0,7768	327,5	2,977
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	+ 32°	0,7774	345,3	2,976
Eikosan	$C_{20}H_{42}$	+ 36,7°	0,7779	363,1	2,976
Heneikosan	$C_{21}H_{44}$	+ 40,4°	0,7783	380,9	2,976
Dokosan	$C_{22}H_{46}$	+ 44,4°	0,7782	399,0	2,977
Trikosan	$C_{23}H_{48}$	+ 47,7°	0,7785	416,8	2,977
Tetrakosan	$C_{24}H_{50}$	+ 51,1°	0,7786	434,8	2,978
Heptakosan	$C_{27}H_{56}$	+ 59,5°	0,7796	488,2	2,977
Hentriakontan	$C_{31}H_{64}$	+ 68,1°	0,7808	559,3	2,975
Dotriakontan	$C_{32}H_{66}$	+ 70,0°	0,7810	577,1	2,975
Pentatriakontan . . .	$C_{35}H_{72}$	+ 74,7°	0,7816	630,4	2,974
				Mittelwert:	2,9753

ebenfalls von Krafft[1]) untersucht wurden, nimmt der Quotient aus Molekularvolumen und Valenzzahl einen höheren Wert als bei den Paraffinen an, so daß eine Beziehung zur Valenz des Sauerstoffs nicht hervortritt. Dies gilt auch für die Alkohole, bei denen der Wert des Quotienten zu klein ist und erst im Octodecylalkohol $C_{18}H_{38}O$ die Zahl 2,972 erreicht.

Die Formel ermöglicht den Grenzwert der Dichte zu berechnen. Man findet ihn, wenn man $n = \infty$ setzt auf folgende Weise:

$$d = \frac{M}{V_M} = \frac{14{,}021\,n + 2{,}016}{(6\,n + 2) \times 2{,}975} = \frac{14{,}021}{6 \times 2{,}975} = 0{,}7854.$$

Diesem Grenzwert streben auch andere Verbindungen zu. Krafft zeigte, daß die Dichte, die im Methyl-undecylketon $C_{11}H_{23}COCH_3$ noch 0,8229 und im Lauron $C_{11}H_{23}COC_{11}H_{23}$ noch 0,8036 beträgt, im Stearon $C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35}$ auf 0,7979 sinkt.

§ 54. **Das molekulare Lösungsvolumen.** J. Traube hat gezeigt, daß die Beziehungen, welche für die Raumerfüllung homogener

[1]) B. **15**, 1724 (1882). B. **16**, 1714 (1883).

Stoffe gelten, an verdünnten wäßrigen Lösungen eine weit gesetzmäßigere Gestalt annehmen[1]). Er berechnet das Volumen v_m einer gelösten Substanz nach der Formel:

$$v_m = \frac{M + aq}{d} - \frac{aq}{\delta}$$

und bezeichnet es als *molekulares Lösungsvolumen*. *M* bedeutet das Molekulargewicht des gelösten Stoffes und *aq* die Anzahl Gramm Wasser, die auf 1 Gramm-Molekül desselben in der Lösung kommen. *d* und δ sind die Dichte der Lösung und des Wassers. Alle Angaben beziehen sich auf die Temperatur von 15°.

Als erstes ergibt sich, daß die Differenz zwischen Homologen schon in den niedersten Gliedern gleichmäßiger ausfallen und einander näher liegen als bei homogenen Substanzen. Das dem Inkrement CH_2 entsprechende Aequivalent des Lösungsvolumens kann mit großer Annäherung gleich 16,1 ccm gesetzt werden, so bei den Fettsäuren, ihren Natriumsalzen und Estern; bei den Alkoholen ist es etwas kleiner.

Der Einfluß der Stellungsisomerie tritt ziemlich zurück und ist häufig erheblich geringer als beim Molekularvolumen, wie aus folgenden Beispielen zu ersehen ist.

Paare von Isomeren	V_M	Δ	v_m	Δ
Buttersäure	91,3	1,0	83,9	0,4
Isobuttersäure . . .	92,3		84,3	
Valeriansäure . . .	108,1	1,3	100,1	0,1
Isovaleriansäure . .	109,4		100,2	
Propylalkohol . . .	74,4	1,5	70,5	0,3
Isopropylalkohol . .	75,9		70,8	
Propionaldehyd . . .	71,8	1,1	66,0	0,3
Aceton	72,9		65,7	

Dagegen sind bei geometrischen Isomeren noch große Unterschiede vorhanden; in den untersuchten Fällen hat die *cis*-Verbindung durchweg ein kleineres molekulares Lösungsvolumen als die *trans*-Verbindung.

Um zu Volumkonstanten der Elemente und Radikale zu gelangen, führt Traube zwei besondere Begriffe ein. Der eine ist die *Molekularkontraktion*, welche von der Anziehung zwischen gelöster Substanz und Wasser herrührt. Diese Anziehung wird für die Moleküle aller Stoffe

[1]) Ausführliche und zusammenfassende Abhandlung: A. **290**, 43 (1895).

als gleich angenommen und bewirkt pro Gramm-Molekül eine Kontraktion von 13,5 ccm. Zur Ermittlung dieser Zahl dient die Vorstellung, daß auch die Ionen eine gleich starke Anziehung ausüben, daß also in völlig ionisierten Alkalisalzen die Molekularkontraktion sich verdoppelt. Da man für ein H-Atom und ein Na-Ion gleiche Raumerfüllung anzunehmen hat[1]), so wird die Molekularkontraktion gemessen durch die Differenz H — Na der molekularen Lösungsvolumina nicht ionisierter Säure und völlig ionisiertem Natriumsalz.

Der zweite von Traube neu eingeführte Begriff ist die *molekulare Dilatationskonstante*, eine auf 1 Gramm-Molekül bezogene Ausdehnung, die bei der Bildung jedes Moleküls aus den Atomen stattfindet und für alle Stoffe als gleich oder nahezu gleich groß angesehen wird. Sie beträgt für das molekulare Lösungsvolumen v_m in Wasser 12,4 ccm und damit, weil die Molekularkontraktion wegfällt, für das Molekularvolumen V_M nicht assoziierter Stoffe 12,4 + 13,5 = 25,9 ccm. Das Molekularvolumen solcher Stoffe gehorcht sonach der Gleichung:

$$V_M = \Sigma\, n\, C + 25{,}9,$$

d. h. V_M ist gleich der Summe aus den Produkten der Atomzahlen $n_1, n_2, n_3 \ldots$ und den Atomräumen $C_1, C_2, C_3 \ldots$ vermehrt um die Konstante 25,9, welche von Traube[2]) *molekulares Kovolumen* genannt wird. Der Sinn der Gleichung ist der, daß sich das molekulare Gesamtvolumen zusammensetzt aus dem eigentlichen Molekularvolumen und dem molekularen Kovolumen.

Zur Ableitung der Werte der Atomräume dient die Tatsache, daß zwischen dem molekularen Lösungsvolumen einer gesättigten und dem einer ungesättigten Verbindung die nahezu konstante Differenz von durchschnittlich 6,2 ccm besteht. Sie beträgt z. B. beim Vergleich von Propyl- mit Allylalkohol 6,4 und bei dem von Propyl- mit Allylacetat 6,7 ccm. Auch in anderen Fällen, wo die eine Verbindung um zwei H-Atome ärmer ist als die andere, begegnet man derselben Zahl, so beim Vergleich von Propylalkohol mit Aceton, nur muß man dabei der verschiedenen Bindungsart des Sauerstoffs Rechnung tragen. Hieraus schließt Traube, daß die Aethylen- und ferner auch die Acetylenbindung ohne nachweisbaren Einfluß auf das molekulare Lösungsvolumen ist, und daß das Atomvolumen des Wasserstoffs im Mittel zu 3,1 gesetzt werden darf. Damit ergibt sich aus dem Werte für CH_2 das Atomvolumen des Kohlenstoffs zu 16,1 — 6,2 = 9,9. Die auf dieser Basis ermittelten Volumkonstanten haben folgende Werte[3]):

---

[1]) Z. a. Ch. 8, 16 (1895).
[2]) B. 28, 3292 (1895).
[3]) A. **290**, 119 (1895).

Molekularkontraktion	13,5	Cyan	13,2
Molek. Dilatationskonstante	12,4	Dreiwertiger Stickstoff	1,5
Kohlenstoff	9,9	Fünfwertiger Stickstoff	ca. 10,7
Wasserstoff, Natrium	3,1	Stickstoff (Nitrogruppe)	ca. 8,5 — 10,7
Hydroxylsauerstoff	2,3	Dreiwertiger Phosphor	ca. 17,0
Karbonylsauerstoff	5,5	Phosphor (Phosphonium)	28,5
Schwefel	15,5	Ringdekrement: Benzol, Naphthalin usw., Hexamethylen, für jeden Ring	8,1
Chlor	13,2		
Brom	13,2		
Jod	13,2		

Das molekulare Lösungsvolumen ist mit diesen Konstanten nach der Gleichung:

$$v_m = \Sigma n C + 12,4$$

zu berechnen.

Traube wendet seine Theorie zur Bestimmung von Molekulargewichten [1]) und zum Nachweis der Assoziation [2]) an. Er berechnet den Assoziationsfaktor x, d. h. das Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht im flüssigen und dem im gasförmigen Zustand gemäß der Formel:

$$x = \frac{13,5}{V_M - v_m}$$

aus der Molekularkontraktion, dem Molekularvolumen und dem molekularen Lösungsvolumen. Die so gefundenen Zahlen sind nur rohe Annäherungswerte, die aber dennoch folgende Schlüsse ermöglichen [3]):

1. „In homologen Reihen organischer Stoffe nimmt der Assoziationsfaktor mit wachsendem Molekulargewicht ab, und zwar ist die Abnahme bei den ersten Gliedern am größten.

2. Isomere Verbindungen haben häufig verschiedene Assoziationsfaktoren.

3. Die Hydroxylgruppe bewirkt die weitaus stärkste Erhöhung des Assoziationsfaktors; auch hier findet mit wachsendem Molekulargewicht eine Abnahme statt (Glykol, Glyzerin, Rohrzucker). Bei Isomeren hat das hydroxylhaltige Isomere den größten Assoziationsfaktor."

Ob die Vorstellung von der Einflußlosigkeit der Aethylen- und Acetylenbindung sich auf die Dauer bewährt, bleibt abzuwarten. Bis jetzt ist das einschlägige Beobachtungsmaterial noch knapp und wenig mannigfaltig und liefert Zahlen, die um den genannten Durchschnittswert 6,2 ccm doch recht stark hin und her pendeln. Und selbst wenn

[1]) B. 28, 410, 2728, 2924 (1895).
[2]) Z. a. Ch. 8, 338 (1895).
[3]) Z. a. Ch. 8, 340 (1895).

diese Zahlen kaum voneinander abwichen, wäre die Einflußlosigkeit der mehrfachen Bindungen noch nicht erwiesen. Erteilt man aber der Aethylenbindung einen von Null verschiedenen Wert, so ändern sich mit Ausnahme der ersten sämtliche anderen Konstanten obiger Tabelle. Für die praktische Anwendung stört diese Unsicherheit nicht, da aus mathematischen Gründen für v_m sich immer derselbe Wert herausrechnet. Anders ist es natürlich bei theoretischen Betrachtungen, die sich mit den Atomen selbst befassen; hier muß man sich stets bewußt bleiben, daß man sich auf schwankendem Boden bewegt.

Die thermischen Eigenschaften.

§ 55. **Die thermischen Größen.** Die thermischen Eigenschaften bestimmen das Verhalten der Stoffe beim Erwärmen. Der Grad der Erhitzung wird festgelegt durch die spezifische Wärme und der Wechsel des Aggregatzustands durch die Schmelzbarkeit und die Flüchtigkeit, die beide zur näheren Kennzeichnung zweier besonderer Faktoren bedürfen. Die Schmelzbarkeit ist charakterisiert durch den Schmelzpunkt und die Schmelzwärme, die Flüchtigkeit durch den Siedepunkt und die Verdampfungswärme.

Beim Abkühlen sind dieselben Faktoren maßgebend, nur daß nun die Veränderungen umgekehrt verlaufen. Beim Siedepunkt verflüssigen sich und beim Schmelzpunkt erstarren die Stoffe wieder. Unter Umständen treten dabei Unterkühlungserscheinungen auf, die bewirken, daß ein flüssiger Stoff erst mehr oder weniger weit unterhalb des Schmelzpunktes gefriert. Wird jedoch während der Abkühlung ein Keim des festen Stoffes eingerührt, so fallen Gefrier- und Schmelzpunkt zusammen.

Ueber die Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung herrscht, obwohl es an Anläufen nicht fehlt, noch wenig Klarheit. Am leichtesten sind der Schmelzpunkt und der Siedepunkt zu ermitteln, und darum hat man über diese beiden auch das meiste Material und den besseren Ueberblick. Deutlich erkennbare und allgemeiner verfolgbare Regelmäßigkeiten ergeben sich aber nur für den Siedepunkt. Beim Schmelzpunkt, der auf konstitutive Eingriffe viel nachdrücklicher antwortet, liegen die Verhältnisse ungünstiger und verwickelter, wozu noch kommt, daß er auch gegen Verunreinigungen empfindlicher ist. Insbesondere bei Stoffen, die bei gewöhnlicher Temperatur oder erst unterhalb Null schmelzen, sind nicht selten die Beobachtungen von zweifelhaftem Werte. Wie schon das eine Beispiel der Valeriansäure, welche nach einer früheren Angabe[1]) bei $-58{,}5^0$, nach einer neueren[2]) dagegen erst bei $-34{,}5^0$ schmilzt, schlagend beweist, kann der Einfluß der Verunreinigungen sehr hoch und so stark werden, daß jeder Versuch zur

[1]) Massol, Bl. [3] **13**, 759 (1895).
[2]) Timmermans, C. **1914**, I, 619.

Ableitung von Regelmäßigkeiten von vornherein zur Aussichtslosigkeit verurteilt ist. Eine andere, wohl ebenfalls von unvollkommener Einheitlichkeit bedingte Erschwerung bilden die Substanzen, die amorph erstarren und in diesem Zustand verharren; zum Unterschied von kristallisierten Körpern zeigen sie keinen scharfen Schmelzpunkt und erweichen beim Erwärmen nur nach und nach.

Die im folgenden zu besprechenden Beziehungen zeigen manche Anklänge an andere Tatsachen; so bestehen zwischen Siedepunkt und Molekularvolumen mehrere Parallelen, auf die schon bei letzterem hingewiesen wurde. Auch der Schmelzbarkeit laufen hier und da andere Eigenschaften parallel, so die Löslichkeit und die Flüchtigkeit; der Zusammenhang ist aber so locker, daß es schwer fällt, Gesetzmäßigkeiten herauszulesen.

Sofern nichts anderes bemerkt ist, beziehen sich alle im nachstehenden gemachten Angaben auf Normaldruck. Für den Schmelzpunkt ist dies bedeutungslos, da Druckänderungen ihn nur wenig beeinflussen; hingegen erfordert der Siedepunkt, da er sich stark verschiebt, unbedingt Rücksichtnahme auf den herrschenden Druck. Zur Umrechnung der Siedetemperatur auf den Normaldruck hat Kahlbaum[1]) ein einfaches Verfahren angegeben, das innerhalb nicht zu großer Druckintervalle für Substanzen, deren Siedepunkt zwischen 30° und 180° liegt, hinreichend genaue Werte liefert. Im Intervall von 730—760 mm beläuft sich bei diesen Substanzen die Verschiebung des Siedepunkts auf +0,037° und im Intervall von 760—780 mm auf —0,036° für jedes Millimeter.

Die Schmelzbarkeit.

§ 56. **Der Schmelzpunkt von aliphatischen Isomeren.** Wie hoch empfindlich der Schmelzpunkt gegen konstitutive Einflüsse ist, wird schon von Isomeren, die einander noch ganz nahe stehen, klar geoffenbart. Die einfachsten Beispiele sind folgende metameren Säureester[2]).

Ester einbasischer Säuren	F.	Ester zweibasischer Säuren	F.
$HCO_2C_2H_5$	−80,5°	$CH_3O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$	+18,2°
$CH_3CO_2CH_3$	−98,05°	$C_2H_5O_2C \cdot CO_2C_2H_5$	−40,6°
$C_2H_5CO_2C_2H_5$	−73,9°		
$CH_3CO_2C_3H_7$	−92,5°		

[1]) B. 19, 3100 (1886). — Siehe auch: Crafts, B. 20, 709 (1887).

[2]) Zum Teil nach den Angaben von Timmermans, C. 1911, II, 1015. — Siehe auch: Guttmann, Am. Soc. 29, 345 (1907) und Jäger, Z. a. Ch. 101, 83 (1917).

Die Unterschiede sind sehr groß und belaufen sich im Falle der Ester der einbasischen Säuren auf etwa 20° und in dem der Ester der zweibasischen auf rund 60°. Regeln treten nicht zutage.

Reichere Erfahrungen hat man bei Orts- und Strukturisomeren. Carnelley[1]) hat die Ansicht entwickelt, daß *dasjenige Isomere, dessen Struktur symmetrischer und kompakter ist, den höheren Schmelzpunkt besitzt,* und Marckwald[2]) hat bestätigt, daß in der Tat die Symmetrie ein wichtiges Moment ist. Zur Beleuchtung der Sachlage seien einige Aethan- und Propanderivate angeführt.

Aethanderivate[3])	F.	Propanderivate[4]) [5])	F.
$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	−35,3°	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	97,5°
$CH_3 \cdot CHCl_2$	−96,7°	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	112°
		$C_2H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$	111,5°
$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	185°	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$	192°
$CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$	135°		
$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	54,5°		
$CH_3 \cdot CH(CN)_2$	26,2°		

Bei den Aethanderivaten hat durchweg das Isomere mit symmetrischer Struktur den höheren Schmelzpunkt; bei den Propanderivaten entscheidet nicht mehr allein die Symmetrie, sondern auch die Gedrungenheit des Moleküls. Die Glutarsäure schmilzt niedriger als die Methylbernsteinsäure und die Aethylmalonsäure, welche zwar weniger symmetrischer, dafür aber kompakter sind.

Diese Erklärung wird ergänzt durch den von Markownikoff[4]) aufgestellten Satz, daß *die Schmelzpunkte isomerer Stoffe mit Zunahme der Methylgruppen ansteigen.* Von den aufgezählten vier Propandikarbonsäuren schmilzt die Dimethylmalonsäure mit ihren zwei Methylgruppen weitaus am höchsten, während die Methylbernsteinsäure mit nur einem einzigen Methyl viel niedriger, und die Glutarsäure, die gar kein Methyl enthält, am niedrigsten schmilzt. Diese und die Regel von Carnelley bewähren sich in zahlreichen Fällen sehr gut, erfassen aber den wahren Kern noch nicht, da sie viel zu unbestimmt sind, um als sichere Richtschnur dienen zu können. Wann die Symmetrie oder wann die Gedrungen-

[1]) Phil. Mag. [5] **13**, 116 (1882).
[2]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, Abt. 3, S. 507 (1898).
[3]) Chlorderivate nach Timmermans, C. **1911**, II, 1015.
[4]) Markownikoff, A. **182**, 340 (1876).
[5]) Dimethylmalonsäure schmilzt nach Markownikoff bei 170°, dagegen nach Königs und Hörlin, B. **26**, 2049 (1893), bei 192—193° unter Zersetzung.

heit und die Methylanreicherung die Oberhand hat, läßt sich zum voraus nicht angeben, und daher bleibt häufig die Entscheidung darüber, ob es sich um eine Ausnahme handelt oder nicht, dem Gutdünken überlassen. Die nachstehende Tabelle, welche mehrere Substanzen mit stärkster Methylhäufung enthält, verschafft einen Einblick in das Gegenspiel dieser verschiedenen Momente.

Kohlenwasserstoffe und Halogenide [1]	F.	Alkohole und Säuren [1] [2]	F.
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 135°	$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 79,9°
$CH(CH_3)_3$	− 145°	$HO \cdot C(CH_3)_3$	+ 25°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 130,8°	$HO \cdot C(C_2H_5)(CH_3)_2$	− 8,4°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	− 158,05°	$HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	+ 52°
$C(CH_3)_4$	− 20°	$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 36,5°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 56,5°	$HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$	+ 17°
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	− 91,3°	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 7,9°
$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 122,8°	$HO_2C \cdot CH(CH_3)_2$	− 47°
$Cl \cdot CH(CH_3)_2$	− 117,0°	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 34,5°
$J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 101,4°	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	− 37,6°
$J \cdot CH(CH_3)_2$	− 93,05°	$HO_2C \cdot C(CH_3)_3$	+ 35,3°

Da, wo stärkste Methylhäufung besteht, geht auch der Schmelzpunkt am höchsten hinauf; ausgezeichnete und charakteristische Beispiele sind das tertiäre Pentan und das Trimethylkarbinol, bei welchen im Vergleich zum unverzweigten Isomeren ein Emporschnellen um mehr als 100° stattfindet. Teilnahme von Aethyl an der Häufung scheint die Wirksamkeit abzuschwächen, denn das Dimethyl-äthyl-karbinol $(CH_3)_2(C_2H_5)COH$ schmilzt wieder um 60° niederer als das Tertiärbutyl-karbinol $(CH_3)_3CCH_2OH$. Eine Ausnahme bildet das Isobutan, das trotz der Häufung von drei Methylen und der kompakten Struktur noch nicht einmal die normale Verbindung erreicht; ob seine Symmetrieverhältnisse daran schuld sind, bleibt eine offene Frage. Häufung von nur zwei Methylgruppen ist von wechselnder Wirkung; während sie in den aufgezählten Kohlenwasserstoffen und Karbonsäuren den Schmelzpunkt herabdrückt, erhöht sie ihn in den Halogenderivaten des Propans.

[1] Die meisten Angaben nach: Timmermans, C. **1911**, II, 1015; **1914**, I, 618.

[2] Butyl- und Heptylalkohol nach: Carrara und Coppadorà, G. **33**, I, 329 (1903). Ph. Ch. **44**, 380 (1903).

Um neben dem Einfluß der Methylhäufung auch den der Symmetrie nachdrucksvoller zu gestalten, kann man so vorgehen, daß man den gleichen Substituenten noch ein zweites Mal einführt. Zu Betrachtungen über die Schmelzpunkte solcher Disubstitutionsprodukte liegt geeignetes Material in den in großer Zahl bekannten, das Karboxyl als Substituenten enthaltenden aliphatischen Dikarbonsäuren vor, von welchen die Korksäure und ihre Isomeren herausgegriffen seien.

Säuren $C_6H_{12}(COOH)_2$		F.[1])
Korksäure	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	140°
α-Methyl-pimelinsäure . .	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	58°
β-Methyl-pimelinsäure . .	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	50°
γ-Methyl-pimelinsäure . .	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	57°
αα-Dimethyl-adipinsäure .	$HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	87°
ββ-Dimethyl-adipinsäure .	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	88°
ααβ-Trimethyl-glutarsäure .	$HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	112°
αββ-Trimetyl-glutarsäure .	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	89°
Tetramethyl-bernsteinsäure	$HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$	195°
α-Aethyl-adipinsäure . . .	$HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	49°
Dimethyl-äthyl-bernsteinsäure	$HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$	139°
Butyl-bernsteinsäure . . .	$HO_2C \cdot CH(C_4H_9) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	81°
Isobutyl-bernsteinsäure . .	$HO_2C \cdot CH(iC_4H_9) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	109°
Amyl-malonsäure	$HO_2C \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot CO_2H$	82°
Isoamyl-malonsäure . . .	$HO_2C \cdot CH(iC_5H_{11}) \cdot CO_2H$	98°
α-Isopropyl-glutarsäure . .	$HO_2C \cdot CH(iC_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	96°
β-Isopropyl-glutarsäure . .	$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(iC_3H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	100°

Den höchsten Schmelzpunkt besitzt die Tetramethyl-bernsteinsäure, bei der in der Tat Symmetrie, kompakte Struktur und stärkste Methylhäufung, also alle drei Momente zusammentreffen. Ihr folgt die Korksäure, bei welcher anscheinend die Symmetrie, und dann die Dimethyläthyl-bernsteinsäure, bei welcher umgekehrt die Gedrungenheit begünstigt durch die Methylhäufung das Uebergewicht hat. Der Vergleich dieser letzteren Säure mit der Tetramethyl-bernsteinsäure, und ebenso der Ver-

[1]) Alle Schmelzpunktsangaben sind nach oben abgerundet.

gleich der α-Aethyl- mit der αα-Dimethyl-adipinsäure lehren, daß das Aethyl erheblich weniger wirksam ist als die ihm isomere Methylhäufung. Der günstige Einfluß der Vergabelung in Methyl tritt auch an der Isobutyl-bernsteinsäure und an der Isoamyl-malonsäure hervor, die beide höher schmelzen als ihre Isomeren mit unverzweigter Seitenkette.

So wenig hiernach an einer Wirksamkeit der Methylhäufung gezweifelt werden kann, so unsicher bleibt der Einfluß der Symmetrie. Von den drei Methyl-pimelinsäuren ist nur das γ-Derivat symmetrisch gebaut, und dennoch hat es keinen höheren Schmelzpunkt. Von den beiden Isopropyl-glutarsäuren schmilzt das symmetrische β-Derivat nur um wenig höher als das unsymmetrische α-Derivat. Wie unsicher alle derartigen Ueberlegungen sind, geht auch daraus hervor, daß mehrere der Säuren sich in zwei stereoisomeren Formen haben fassen lassen, die ganz verschiedene Schmelzpunkte besitzen.

Säuren $C_6H_{12}(COOH)_2$		Form I	Form II
αα'-Dimethyl-adipinsäure	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$	141°	76°
αα'-Methyl-äthyl-glutarsäure	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$	105°	61°
αα'-Diäthyl-bernsteinsäure	$HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$	192°	129°
αα'Methyl-isopropyl-bernsteinsäure	$HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(iC_3H_7) \cdot CO_2H$	175°	126°

Die Schmelzpunkte beider Formen laufen annähernd einander parallel und folgen also in beiden Reihen ungefähr in der gleichen Weise den

Malenoide Formen	F.	Fumaroide Formen	F.
Maleinsäure	130°	Fumarsäure	285°
Aethylmaleinsäure	100°	Aethylfumarsäure	195°
Propylmaleinsäure	93°	Propylfumarsäure	174°
Chlormaleinsäure	114°	Chlorfumarsäure	190°
Brommaleinsäure	135°	Bromfumarsäure	185°
Citrakonsäure	91°	Mesakonsäure	202°
Isocrotonsäure	15°	Crotonsäure	72°
Angelikasäure	45°	Tiglinsäure	64°
Oelsäure	14°	Elaidinsäure	51°
Erucasäure	35°	Brassidinsäure	65°

konstitutiven Einflüssen. Diese Substanzen beweisen, daß man, wenn man die Symmetrieverhältnisse zu Rate zieht, räumlichen Vorstellungen nicht ausweichen darf.

Daß die räumliche Anordnung in einem Molekül für den Schmelzpunkt von großer Bedeutung ist, wird gleichfalls von den geometrischen Isomeren klar erwiesen. Wie Michael[1]) aussprach, schmelzen in der Regel die maleinoiden Modifikationen ungesättigter Verbindungen niedriger als die entsprechenden fumaroiden.

§ 57. **Der Schmelzpunkt von aromatischen Isomeren.** Deutlicher als in der aliphatischen macht sich in der aromatischen Reihe der Einfluß der Symmetrie bemerkbar. *Die Paraderivate schmelzen höher als die isomeren Ortho- und Metaderivate.* Da, sowohl wenn die Substituenten gleich als auch wenn sie ungleich sind, stets das Paraderivat den höheren Symmetriegrad hat, so kann diese fast nie durchbrochene Regel als eine unmittelbare Konsequenz der Symmetrieregel betrachtet werden. Nachstehende Tabelle veranschaulicht das Verhalten einiger Halogen-[2]), Oxy-[3]) und Aminoderivate des Benzols.

Substituenten		ortho	meta	para
Cl	Cl	− 17,5°	− 24,4°	52,9°
Cl	Br	− 12,6°	− 21,2°	64,6°
Br	Br	1,8°	− 6,9°	86,9°
Br	J	2,1°	9,3°	90,1°
J	J	23,4°	34,2°	129,0°
OH	OH	105°	111,5°	172°
OH	NH_2	174°	123°	184°
NH_2	NH_2	103°	63°	140°
NH_2	Br	31,5°	18,5°	66,4°
NH_2	J	56,5°	27°	63°

Die Regel hat einen sehr großen Geltungsbereich und versagt nur in einigen wenigen Fällen, auf welche zuerst Laar[4]) und später etwas ausführlicher Marckwald[5]) aufmerksam machte. Zu diesen Ausnahmen, welche Amide von Sulfonsäuren sind, ist in neuerer Zeit noch das Chlorid

[1]) J. pr. [2] 52, 345 (1895).
[2]) Dihalogenderivate: Narbutt, Z. El. Ch. 24, 339 (1918).
[3]) Dioxyderivate: Kempf, J. pr. [2] 78, 201 (1908).
[4]) B. 14, 1930 (1881). — Siehe auch: Lenz, B. 12, 582 (1879).
[5]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, Abt. 3, S. 510 (1898).

der Benzoldisulfonsäure[1]) gekommen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die Störung im wesentlichen vom Rest SO_2 dieser Schwefelverbindungen ausgeht. Wie die beiden letzten Beispiele der folgenden Tabelle zeigen, findet aber die Störung nicht in allen Sulfamiden statt und hängt unzweifelhaft von der Natur beider Substituenten ab.

Substituenten		ortho	meta	para
Cl	SO_2NH_2	188°	148°	143°
Br	SO_2NH_2	186°	154°	166°
NO_2	SO_2NH_2	186°	161°	131°
CH_3	SO_2NH_2	155°	108°	137°
SO_2Cl	SO_2Cl	142°	63°	140,8°
C_2H_5	SO_2NH_2	97°	86°	110°
SO_2NH_2	SO_2NH_2	252°	229°	288°

Während die Regel den Paraderivaten einen bestimmten Platz einräumt, macht sie über die Ortho- und Metaderivate überhaupt keine Aussage, und auch Symmetriebetrachtungen verhelfen zu keiner solchen. Meistens hat, wie schon aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, die Metaverbindung den niedersten Schmelzpunkt. Daß aber auch die andere Reihenfolge nicht allzu selten ist, geht zunächst aus Monoderivaten des Toluols hervor. Deren Methyl ist dabei als Substituent mitzuzählen.

Substituenten		ortho	meta	para
CH_3	CH_3	− 27,1°	− 54,8°	+ 15°
CH_3	Cl	− 34°	− 47,8°	+ 7,4°
CH_3	Br	− 25,9°	− 39,8°	+ 28,5°
CH_3	OH	31°	4°	36°
CH_3	$NHCOCH_3$	110°	66°	147°
CH_3	$NHCOC_6H_5$	143°	125°	157°
CH_3	NO_2[2])	− 3,85°	16°	54°
CH_3	COOH	104°	110,5°	178,5°
CH_3	SO_2Cl	10,0°	11,7°	66,7°

[1]) Holleman und Polak, C. **1911**, I, 479.

[2]) Stabile Form des Orthoderivats. Die instabile Form schmilzt bei −9,55°, also noch niedriger. Timmermans, C. **1911**, II, 1016.

Die Substituenten NO_2, COOH und SO_2Cl wirken anders wie die übrigen. Sie verursachen, daß nun die Orthoverbindung am niedersten schmilzt, und zwar nicht nur in Toluolderivaten, sondern auch in vielen anderen Substanzen.

Substituenten		ortho	meta	para
NO_2	Cl	32,5°	44,4°	83,5°
NO_2	Br	43°	56,5°	127°
NO_2	CN	109°	118°	147°
NO_2	OH	44,3°	96°	113°
NO_2	OCH_3	10°	38°	55°
NO_2	NH_2	68,9°	111.8°	148,0°
NO_2	CHO	46°	58°	106°
COOH	F	118°	124°	182°
COOH	Cl	140,7°	154,9°	239,0°
COOH	Br	150°	155°	251°
COOH	J	162°	185°	266°
COOH	OH	155°	188°	210°
COOH	NH_2	145°	174°	187°
NO_2	NO_2	117,9°	91°	172°
NO_2	COOH	144°	141°	238°
NO_2	SO_2Cl	67°	60,5°	80°

Merkwürdigerweise bleiben diese Verhältnisse nur solange bestehen, als diese Gruppen nicht mit sich selbst kombiniert sind. Andernfalls hat wieder, wie die drei letzten Stoffe der Tabelle zeigen, die Metaverbindung den niedersten Schmelzpunkt. Diese Tatsachen weisen darauf hin, daß die Schmelzpunktsbeziehungen außer von der Symmetrie auch von spezifischen Wirkungen der Substituenten beherrscht sind.

Bei den höher substituierten Benzolderivaten werden naturgemäß die Beziehungen erheblich verwickelter; wie Marckwald[1]) darlegte, dringt aber das Symmetrieprinzip immer noch durch. So hat von den drei Triderivaten mit gleichen Substituenten die 1,3,5-Verbindung, also gerade dasjenige Isomere, in dem para-ständige Besetzungen überhaupt gar nicht vorkommen, das aber den höchsten Grad von Symmetrie aufweist, den höchsten Schmelzpunkt. Nicht die Parastellung als solche,

[1]) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, Abt. 3, S. 511 (1898).

sondern nur die mit ihr verquickte Symmetrie ist somit die wirksame Ursache in den Paradiderivaten.

Triderivate	1, 2, 3	1, 2, 4	1, 3, 5
$C_6H_3Cl_3$	52,4°	16,6°	62,7°
$C_6H_3Br_3$	87,4°	44°	119,6°
$C_6H_3(OC_2H_5)_3$	39°	34°	43°

Auch weniger einfach gebaute Benzolderivate und selbst solche mit mehreren Ringen fügen sich der Symmetrieregel. Das Anthracen ist höher symmetrisch und höher schmelzend als das Phenanthren; das eine schmilzt bei 217°, das andere bei 100°. Dasselbe wiederholt sich im Anthrachinon und Phenanthrenchinon, die bei 286° und 207° schmelzen.

§ 58. **Homologe Reihen.** Verlängerung der Kohlenstoffketten erschwert häufig die Schmelzbarkeit, und wenn man entferntere Glieder einer homologen Reihe miteinander vergleicht, hat meistens das höhere auch den höheren Schmelzpunkt. Folgen sich aber die Glieder unmittelbar aufeinander, so kann das Wachstum des Schmelzpunkts einen ganz eigenartigen Verlauf darbieten, der einen prinzipiellen Unterschied zwischen den paaren und unpaaren Gliedern aufdeckt. Wie die folgende, Paraffine aufzählende Tabelle zeigt, vollzieht sich der Anstieg des Schmelzpunktes nicht gleichmäßig, sondern im Zickzack.

Der Anstieg ist durchweg beim Uebergang von einem paaren zum nächsten unpaaren Glied kleiner als beim folgenden Uebergang von einem unpaaren zu einem paaren Glied. Die Unterschiede zwischen den beiden Uebergangsarten sind am Anfang sehr groß, verschwinden jedoch allmählich in den hohen Gliedern, wo das Wachstum ohnehin nur noch gering ist. Den beiden letzten Spalten läßt sich entnehmen, daß der Anstieg, wenn man nur paare oder nur unpaare Glieder miteinander vergleicht, ziemlich gleichmäßig abnimmt[1]).

Der zickzackförmige Verlauf des Wachstums kann eine derartig ausgeprägte Gestalt annehmen, daß nun *das unpaare Glied sogar niedriger als das vorangehende paare schmilzt.* Dieser Fall tritt bei den ein- und

[1]) Tsakalotos, C. r. **143**, 1235 (1900), gibt zur Berechnung der Werte Δ des Anstiegs die Formel:

$$\Delta = \frac{85 - 0{,}01\,882(n-1)^2}{n-1}.$$

Sie bezieht sich auf die Paraffine $C_{16}H_{34}$ bei $C_{60}H_{122}$, drückt jedoch die Oszillationen des Anstiegs nicht aus.

Paraffine [1]	F.	Schmelzpunktsdifferenz für CH_2	Schmelzpunktsdifferenz der paaren Glieder	Schmelzpunktsdifferenz der unpaaren Glieder
CH_4	− 184°			
		12		
C_2H_6	− 172°			
C_4H_{10}	− 135°			
		4,2		
C_5H_{12}	− 130,8°		40,7	
		36,5		
C_6H_{14}	− 94,3°			33,7
		− 2,8		
C_7H_{16} [2]	− 97,1°		37,8	
		40,6		
C_8H_{18}	− 56,5°			46,1
		5,5		
C_9H_{20}	− 51°		24,5	
		19		
$C_{10}H_{22}$	− 32°			24,5
		5,5		
$C_{11}H_{24}$	− 26,5°		20	
		14,5		
$C_{12}H_{26}$	− 12°			20,3
		5,8		
$C_{13}H_{28}$	− 6,2°		17,5	
		11,7		
$C_{14}H_{30}$	+ 5,5°			16,2
		4,5		
$C_{15}H_{32}$	+ 10°		12,5	
		8		
$C_{16}H_{34}$	+ 18°			12,5
		4,5		
$C_{17}H_{36}$	+ 22,5°		10	
		5,5		
$C_{18}H_{38}$	+ 28°			9,5
		4		
$C_{19}H_{40}$	+ 32°		8,7	
		4,7		
$C_{20}H_{42}$	+ 36,7°			8,4
		3,7		
$C_{21}H_{44}$	+ 40,4°		7,7	
		4,0		
$C_{22}H_{46}$	+ 44,4°			7,3
		3,3		
$C_{23}H_{48}$	+ 47,7°		6,7	
		3,4		
$C_{24}H_{50}$	+ 51,1°			
$C_{31}H_{64}$	+ 68,1°			
		2,4		
$C_{32}H_{66}$	+ 70,5°			

zweibasischen Fettsäuren ein, an welchen der oszillierende Anstieg erstmals, und zwar von Baeyer[3]), bemerkt wurde.

[1]) Methan: Moissan und Chavanne, C. r. **140**, 409 (1905). — Aethan: Ladenburg und Krügel, B. **33**, 638 (1900). — C_4H_{10} bis C_8H_{18}: Timmermans, C. **1911**, II, 1015. — C_9H_{20} bis $C_{32}H_{66}$: Krafft, B. **15**, 1687 (1882); **19**, 2218 (1886); **21**, 2256 (1888).

[2]) Heptan schmilzt wohl höher als angegeben.

[3]) B. **10**, 1286 (1877).

Einbasische Säuren	F.	Δ	Zweibasische Säuren	F.	Δ
HCO_2H	+ 8,6°		$(CO_2H)_2$	189,5°	
CH_3CO_2H	+ 16,7°	+ 8,1	$CH_2(CO_2H)_2$	132°	− 57,5
$C_2H_5CO_2H$	− 22°	− 38,7	$C_2H_4(CO_2H)_2$	185°	+ 53
$C_3H_7CO_2H$	− 7,9°	+ 14,1	$C_3H_6(CO_2H)_2$	97,5°	− 87,5
$C_4H_9CO_2H$	− 34,5°	− 26,6	$C_4H_8(CO_2H)_2$	153°	+ 55,5
$C_5H_{11}CO_2H$	− 1,5°	+ 33,0	$C_5H_{10}(CO_2H)_2$	105°	− 48
$C_6H_{13}CO_2H$	− 10,5°	− 9,0	$C_6H_{12}(CO_2H)_2$	140°	+ 35
$C_7H_{15}CO_2H$	+ 16,5°	+ 27,0	$C_7H_{14}(CO_2H)_2$	106°	− 34
$C_8H_{17}CO_2H$	+ 12,5°	− 4,0	$C_8H_{16}(CO_2H)_2$	133°	+ 27
$C_9H_{19}CO_2H$	31,4°	+ 18,9	$C_9H_{18}(CO_2H)_2$		
$C_{10}H_{21}CO_2H$	28,5°	− 2,9	$C_{10}H_{20}(CO_2H)_2$	127°	
$C_{11}H_{23}CO_2H$	43,6°	+ 15,1	$C_{11}H_{22}(CO_2H)_2$	114°	− 13
$C_{12}H_{25}CO_2H$	40,5°	− 3,1	$C_{12}H_{24}(CO_2H)_2$	123°	+ 9
$C_{13}H_{27}CO_2H$	53,8°	+ 13,3			
$C_{14}H_{29}CO_2H$	51,0°	− 2,8			
$C_{15}H_{31}CO_2H$	62,6°	+ 11,6			
$C_{16}H_{33}CO_2H$	59,9°	− 2,7			
$C_{17}H_{35}CO_2H$	69,3°	+ 9,4			
$C_{18}H_{37}CO_2H$	66,5°	− 2,8			
$C_{19}H_{39}CO_2H$	77°	+ 10,5			

Der Anstieg Δ ist durchweg abwechslungsweise positiv und negativ. Bei den einbasischen Säuren nimmt sowohl in den paaren wie in den unpaaren Gliedern der Schmelzpunkt zunächst ab und steigt dann von $C_6H_{12}O_2$ ab wieder in die Höhe. Bei den zweibasischen Säuren verhält er sich in den paaren und unpaaren Gliedern verschieden; in den ersteren geht er andauernd herunter, in den letzteren von $C_5H_8O_4$ ab andauernd hinauf und scheint einem beiden Gliedern gemeinsamen Wert zuzustreben.

Das Oszillieren des Anstiegs ist, wie Biach[1]) für mehrere ganz verschiedenartige homologe Reihen darlegte, eine weitverbreitete Erscheinung und besteht mehr oder weniger deutlich z. B. bei den α-Oxyfettsäuren[2]), Fettsäureamiden[1]), normalen Diaminen[3]), Glykolen[4]), Alkyl-

[1]) Ph. Ch. **50**, 43 (1905).
[2]) Cohn, J. pr. [2] **50**, 54 (1894). — Le Sueur, Soc. **87**, 1888 (1905).
[3]) Kaufler, Ch. Z. **25**, 133 (1901).
[4]) Henry, C. **1905**, I, 922.

malonsäuren, Alkylbernsteinsäuren, Dikarbonsäureanhydriden und Ketonsäuren. Werden beim Emporsteigen in den Reihen die Ausschläge der Oszillationen kleiner und nahezu gleich, so ändern sich die Schmelzpunkte kaum mehr und die hohen Homologen schmelzen dann fast alle bei derselben Temperatur. Dies trifft für die Fettsäureamide zu; so schmilzt das Stearinsäureamid $C_{17}H_{35}CONH_2$ bei 108—109°, das Arachinsäureamid $C_{19}H_{39}CONH_2$ bei 108°, das Behensäureamid $C_{21}H_{43}CONH_2$ bei 111°, das Cerotinsäureamid $C_{25}H_{51}CONH_2$ bei 109° und das Melissinsäureamid $C_{29}H_{59}CONH_2$ bei 116°.

Die Baeyersche Regel[1]), daß die Karbonsäure mit gerader Kohlenstoffzahl höher schmilzt als die nächstfolgende mit ungerader Zahl, erleidet im Falle der Alkylmalonsäuren eine Umkehrung[2]). Auch bei gewissen Ketonsäuren liegt umgekehrt der Schmelzpunkt der unpaaren Glieder höher als der der nächsten paaren.

Alkylmalonsäuren	F.	Δ	Ketonsäuren	F.	Δ
$CH_2(CO_2H)_2$	132°		$CH_3CO(CH_2)_2CO_2H$	33°	
		— 3°			— 20°
$CH_3CH(CO_2H)_2$	135°		$CH_3CO(CH_2)_3CO_2H$	13°	
		— 23,5°			+ 28
$C_2H_5CH(CO_2H)_2$	111,5°		$CH_3CO(CH_2)_4CO_2H$	41°	
		— 18,0°			— 11
$C_3H_7CH(CO_2H)_2$	93,5°		$CH_3CO(CH_2)_5CO_2H$	30°	
		+ 5,0°			
$C_4H_9CH(CO_2H)_2$	98,5°				
		— 16,5°			
$C_5H_{11}CH(CO_2H)_2$	82°				

Während bei diesen Ketonsäuren der Schmelzpunkt eine steigende Tendenz hat, besitzt er bei der Alkylmalonsäure eine fallende. Auf andere Stoffe wie Säuren kann man, insofern überhaupt Oszillationen auftreten, die Baeyersche Regel meistens unverändert übertragen.

Eine Reihe, in welcher die Oszillationen ausbleiben, scheint die der normalen primären Alkohole zu sein. Blau hat festgestellt, daß vom Decylalkohol $C_{10}H_{21}OH$ ab der Schmelzpunkt einen annähernd regelmäßigen Anstieg zeigt, der zuerst 12° beträgt und sich dann ermäßigt[3]). Auch bei den Methylketonen vollzieht sich der Anstieg, wenigstens in den höheren Gliedern, nahezu gleichmäßig. Ueber das Verhalten der niederen Glieder weiß man nichts Sicheres, weil die Ergebnisse der Untersuchungen über diese erst bei tiefen Temperaturen erstarrenden Flüssigkeiten in

[1]) Tammann, C. 1917, I, 1070, nimmt zur Erklärung der Regel an, daß die paaren Säuren in zwei stabilen Kristallformen, die unpaaren dagegen nur in einer vorkommen.

[2]) Cohn, J. pr. [2] 50, 56 (1894). — Massol, Bl. [3] 21, 578, 580 (1899).

[3]) M. 26, 89 (1905).

beiden Fällen noch lückenhaft sind[1])[2]). Bei den Alkoholen findet zunächst ein Abfallen des Schmelzpunktes statt[1]); Methylalkohol schmilzt bei —97,1° und Aethylalkohol bei —114,15°. Ein derartiges anfängliches Heruntersinken ist oft zu beobachten, z. B. bei nachstehenden Estern:

Säureester mit homologen Alkoholen		Schmelzpunkt des			
		Methyl-	Aethyl-	Propyl-	Butyl-esters
Oxalsäureester	$(CO_2R)_2$	54,2°	−40,6°		
Bernsteinsäureester . .	$C_2H_4(CO_2R)_2$	18,5°	−20,8°		
Benzoesäureester . . .	$C_6H_5CO_2R$	−12,5°	−34,2°	−51,6°	
Terephthalsäureester . .	$C_6H_4(CO_2R)_2$	140°	43,2°	31°	flüssig
Hippursäureester . . .	$C_6H_5CONHCH_2CO_2R$	80,5°	60,5°		40—41°
Dehydroschleimsäureester	$C_4H_2O(CO_2R)_2$	112°	47°	21°	37—38°

Bei der Dehydroschleimsäure bewegt sich im Butylester der Schmelzpunkt bereits wieder in aufsteigender Linie[3]).

§ 59. **Der Schmelzpunkt von Hydroxyl- und Aminoverbindungen.** Hydroxyl- und Aminogruppen pflegen den Schmelzpunkt stark zu erhöhen[4]). Ihre spezifischen Wirkungen äußern sich schon im Wasser und im Ammoniak, die mit den Schmelzpunkten von 0° und —75° im Hinblick auf den einfachen molekularen Bau unverhältnismäßig hoch schmelzen[5]). Die Ursache davon ist die Assoziation, zu welcher die OH- und NH_2-Verbindungen neigen.

Die Erschwerung der Schmelzbarkeit wird aus den Beispielen auf nebenstehender Seite ersichtlich.

Die Wirksamkeit der Aminogruppe ist in den einfacheren Verbindungen meistens größer als die des Hydroxyls. Bei den weniger einfachen und den höher molekularen Substanzen verwischt sich dieser Unterschied und verwandelt sich schließlich sogar ins Gegenteil, wie etwa bei den Benzol- und den Hexadecanderivaten. Eine auffällige Ausnahme ist das

---

1) Timmermans, C. **1911**, II, 1015.

2) Carrara und Coppadora, G. **33**, I, 329 (1903); C. **1903**, II, 615. — Guttmann, Soc. **87**, 1037 (1905).

3) Yoder und Tollens, B. **34**, 3456 (1901).

4) Allgemeine Betrachtungen über den Einfluß dieser Substitution hat Franchimont, R. **16**, 126 (1897); C. **1897**, II, 256, angestellt, aber ohne zu sicheren Regeln zu gelangen.

5) So liegt der Schmelzpunkt des Triäthylamins $N(C_2H_5)_3$, obwohl diese Substanz schon viel komplizierter zusammengesetzt ist, noch um 40° niedriger als der des Ammoniaks. Nach Timmermans, C. **1914**, I, 619 schmilzt sie bei —114,75°.

Einfluß des Hydroxyls	F.	Einfluß der Aminogruppe	F.
$CH_3 \cdot CH_3$	− 172,1°	$CH_3 \cdot CH_3$	− 172,1°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$	− 114,15°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	− 80,55°
$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	− 15,6°	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	8,5°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 135°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 135°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	− 79,9°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	− 46°
$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	16°	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	28°
$HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$	126°	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	− 94,3°
$C(CH_3)_4$	− 20°	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$	− 19°
$C(CH_3)_3(CH_2OH)$	53°	$NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$	40°
$C(CH_3)_2(CH_2OH)_2$	129°		
$C(CH_3)(CH_2OH)_3$	199°	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CH_3$	− 26,5°
$C(CH_2OH)_4$	253°	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot NH_2$	16,5°
$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$	18°	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CH_3$	18°
$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot OH$	49,5°	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot NH_2$	46°
$HO_2C \cdot CH_3$	16,7°	$C_2H_5O_2C \cdot H$	− 80,5°
$HO_2C \cdot CH_2 \cdot OH$	79°	$C_2H_5O_2C \cdot NH_2$	48,7°
$C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	− 20,8°	$C_6H_5 \cdot CH_3$	− 94,5°
$C_2H_5O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2C_2H_5$	55°	1,2-$C_6H_4(CH_3)NH_2$	− 24,4°
C_6H_6	5,4°	C_6H_6	5,4°
$C_6H_5 \cdot OH$	42,5°	$C_6H_5 \cdot NH_2$	− 6,15°
1,3-$C_6H_4(OH)_2$	111,5°	1,3-$C_6H_4(NH_2)_2$	63°

Anilin; während sonst, wie z. B. auch im Toluol, die Aminogruppe den Schmelzpunkt regelrecht erhöht, drückt sie ihn in dieser Substanz herab. Bei der analogen Hydroxylverbindung, d. h. beim Phenol, ist von einer derartigen Störung nichts zu bemerken.

Verkettet mit Säureradikalen entfalten die Hydroxyl- und die Aminogruppe ebenfalls eine große Wirksamkeit, wie aus dem Vergleich von Säuren und Säureamiden mit den entsprechenden Wasserstoffverbindungen, nämlich den Aldehyden, hervorgeht. Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.

Bei den aliphatischen Säureradikalen läßt die Wirksamkeit des Hydroxyls in komplizierteren Fällen erheblich nach. Die Stearinsäure

Säureradikal	Schmelzpunkt		
	des Aldehyds	der Säure	des Säureamids
CH_3CO	− 123,45°	16,7°	80.1° [1]
$(CH_3)_3CO$	3°	35,3°	154°
$C_{13}H_{27}CO$	52,5°	53,8°	102°
$C_{17}H_{35}CO$	63.5°	69,3°	109°
C_6H_5CO	− 26°	121,4°	128°
1,3,5-$C_6H_3(CH_3)_2CO$	9°	166°	133°
1,3,5,2-$C_6H_2(CH_3)_3CO$	14°	152°	189°
1,2-$C_6H_4(OH)CO$	− 7°	156°	138°
1,2-C_6H_4ClCO	− 3°	140,7°	139°
1,3-C_6H_4ClCO	18°	154,9°	133°
1,4-C_6H_4ClCO	47,5°	239,0°	170°
$CH_2(OH)CO$	97°	79°	120°

$C_{17}H_{35}CO_2H$ schmilzt nur noch um wenige Grade höher als der Stearinaldehyd und die Glykolsäure $CH_2(OH)CO_2H$ sogar bereits niedriger als der Glykolaldehyd; die letztere Säure ist also eine Ausnahme. Der Schmelzpunkt der Säureamide liegt durchweg höher als der der Aldehyde und meistens auch höher als der der Säure; in der aromatischen Reihe ist das Bild wechselnd und nicht selten schmilzt umgekehrt die Säure höher.

Alkylierung von Hydroxyl- und Aminogruppen übt je nach der Natur der Verbindungen und des Alkyls einen verschiedenen Einfluß aus. Als allgemeine Regel kann man aufstellen, daß bei Säuren, Phenolen und Säureamiden die einfacheren aliphatischen Alkyle den Schmelzpunkt fast stets erniedrigen.

Die Veresterung der niederen Karbonsäuren setzt den Schmelzpunkt um rund 100° herab; bei den höheren Säuren ist der Abfall beträchtlich kleiner und beträgt bei der Stearinsäure nur noch etwa 30°. Auch in der aromatischen Reihe sinkt der Schmelzpunkt weit herunter. In den Säureamiden übt sowohl das erste wie das zweite Alkyl einen deprimierenden Einfluß aus, der auch in den Säureimiden zum Vorschein kommt.

Die Abwandlung der Säuren in ihre Chloride und der Säureamide in Nitrile ist mit einer starken Erniedrigung des Schmelzpunktes verknüpft.

[1]) Stabile Form. Die instabile Form schmilzt bei 69,4°. — Körber, Ph. Ch. 48 (1913).

Alkylierung des Hydroxyls	F.
$HCO \cdot OH$	8,6°
$HCO \cdot OCH_3$	− 99,75°
$CH_3CO \cdot OH$	16,7°
$CH_3CO \cdot OC_2H_5$	− 83,4°
$C_{17}H_{35}CO \cdot OH$	69,3°
$C_{17}H_{35}CO \cdot OCH_3$	38°
$(CO \cdot OH)_2$	189,5°
$(CO \cdot OCH_3)_2$	54,2°
$C_6H_5CO \cdot OH$	121,4°
$C_6H_5CO \cdot OCH_3$	− 12,5°
$C_6H_5 \cdot OH$	42,5°
$C_6H_5 \cdot OCH_3$	− 37,2°
1,2-$C_6H_4(OH)_2$	105°
1,2-$C_6H_4(OH)(OCH_3)$	28,3°
1,2-$C_6H_4(OCH_3)_2$	15°

Alkylierung der Aminogruppe	F.
$C_6H_5CO \cdot NH_2$	128°
$C_6H_5CO \cdot NH(CH_3)$	81°
$C_6H_5CO \cdot N(CH_3)_2$	42°
$C_6H_5CH_2CO \cdot NH_2$	155°
$C_6H_5CH_2CO \cdot NH(CH_3)$	58°
$C_6H_5CH_2CO \cdot N(CH_3)_2$	43,5°
$C_2H_5O_2C \cdot NH_2$	48,7°
$C_2H_5O_2C \cdot NH(C_4H_9)$	− 22°
$\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\\ CH_2 \cdot CO\end{matrix}\!>\!NH$	126°
$\begin{matrix}CH_2 \cdot CO\\ CH_2 \cdot CO\end{matrix}\!>\!N(CH_3)$	66,5°
$(CH_3CO)(CO_2C_2H_5)NH$	78°
$(CH_3CO)(CO_2C_2H_5)N(CH_3)$	− 8°

Abwandlung in Säurechloride	F.
$C_6H_5CO \cdot OH$	121,4°
$C_6H_5CO \cdot Cl$	− 1°
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot OH$	133°
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot Cl$	36°
$C_{17}H_{35}CO \cdot OH$	69,3°
$C_{17}H_{35}CO \cdot Cl$	23°

Abwandlung in Nitrile	F.
$CH_3 \cdot CONH_2$	80,1°
$CH_3 \cdot CN$	− 44,9°
$C_6H_5 \cdot CONH_2$	128°
$C_6H_5 \cdot CN$	− 13,1°
$C_6H_5CH_2 \cdot CONH_2$	1
$C_6H_5CH_2 \cdot CN$	
$C_2H_5O_2CCH_2 \cdot C($	
$C_2H_5O_2CCH_2 \cdot C$	
$CH_2(CONH_2)_2$	
$CH_2(CN)_2$	

§ 60. **Der Einfluß verschiedener anderer Substituenten.** Ein und derselbe Substituent kann je nach der Natur der Verbindung, in welche er eingeführt wird, und je nachdem, wie oft er eintritt, sehr ungleiche Wirkungen ausüben. Diese Erfahrung macht man in erster Linie mit den Halogenen, hauptsächlich mit dem Chlor. Der Eintritt des ersten Chloratoms erhöht in der Regel den Schmelzpunkt; der des zweiten ist dagegen von ziemlich wechselndem Einfluß.

Chlorhäufungen [1]	F.	Halogenhäufungen	F.
CH_4	− 184°	CH_3CO_2H	16,7°
CH_3Cl	− 103,6°	CH_2ClCO_2H	61,2° [2]
CH_2Cl_2	− 96,7°	$CHCl_2CO_2H$	− 4°
$CHCl_3$	− 63,3°	CCl_3CO_2H	57°
CCl_4	− 22,95°	CH_3CONH_2	80,1°
$CH_3 \cdot CH_3$	− 172,1°	$CH_2ClCONH_2$	116°
$CH_3 \cdot CH_2Cl$	− 138,7°	$CHCl_2CONH_2$	98°
$CH_3 \cdot CHCl_2$	− 96,7°	CCl_3CONH_2	141°
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	− 35,5°	CH_3CO_2H	16,7°
$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	− 43,8°	CH_2BrCO_2H	50°
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	− 29,0°	$CHBr_2CO_2H$	48°
$CCl_3 \cdot CCl_3$	+ 187°	CBr_3CO_2H	131°
$C_6H_5CH_3$	− 94,5°	CH_3CO_2H	16,7°
$C_6H_5CH_2Cl$	− 39,0°	CH_2JCO_2H	82°
$C_6H_5CHCl_2$	− 17,4°	CHJ_2CO_2H	110°
$C_6H_5CCl_3$	− 8,1°	CJ_3CO_2H	150°

Im allgemeinen geht der Schmelzpunkt mit wachsendem Halogengehalt in die Höhe, zumal wenn günstige Symmetrieverhältnisse hinzukommen, wie etwa beim Hexachloräthan, das sich von den übrigen Chloräthanen weit entfernt. Die Ankettung des zweiten Chloratoms an das nämliche Kohlenstoffatom wirkt erhöhend beim Methylchlorid, Aethylchlorid und Benzylchlorid, dagegen erniedrigend beim Chloräthylenchlorid, bei der Monochloressigsäure und dem Monochloracetamid. Das dritte Chloratom erhöht in allen Beispielen den Schmelzpunkt. Häufungen der

[1]) Schmelzpunkte von Halogenverbindungen: Timmermans, C. **1911**, II, 1015; **1914**, I, 618.

[2]) Stabile Form. Die instabile Form schmilzt bei 50,0°. — Körber, Ph. Ch. **82**, 53 (1913).

anderen Halogene rufen ähnliche, aber größere Steigerungen hervor. Das Jod ist meistens am wirksamsten, ihm folgt das Brom und diesem das Chlor. Beispiele von Halogenverbindungen, wo diese Reihenfolge durchbrochen ist, sind in nachstehender Tabelle enthalten.

Formel der Stammsubstanz	Schmelzpunkt der				
	Stammsubstanz	Chlor-	Brom-	Jod-	Cyanverbindung
C_2H_6	− 172,1°	− 138,7°	− 117,8°	− 108,5°	− 103,5°
C_6H_6	5,4°	− 45°	− 30,6°	− 31,35°	− 13,1°
$C_{10}H_8$[1]	80,8°	56°	59°	54,5°	66,5°
CH_3CO_2H	16,7°	61,2°	50°	82°	70°
CH_3CONH_2	80,1°	116°	91°	157°	120°

Zum Vergleich sind in die Tabelle die entsprechenden Cyanverbindungen eingereiht. Diese schmelzen höher als die Chlor- und Bromverbindungen und öfters auch als die Jodderivate. Die Tabelle enthält überdies zwei schöne Beispiele dafür, daß nicht immer der Eintritt des Halogens den Schmelzpunkt erhöht. Benzol und Naphthalin schmelzen

Ketone und Aldehyde	F.
$CH_3 \cdot CH_3$	− 172,1°
$CH_3 \cdot CHO$	− 123,45°
$CHO \cdot CHO$	15°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 135°
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 86,35°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 56,5°
$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 16°
$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3$	44°
$C_6H_5 \cdot CH_3$	− 94,5°
$C_6H_5 \cdot CHO$	− 26°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	60°
$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$	96°

Andere Karbonylverbindungen	F.
$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$	− 15,6°
$CH_2(OH) \cdot CO \cdot OH$	79°
$COOH \cdot COOH$	189,5°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$	− 79,9°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	− 7,9°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	− 46°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	115°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$	− 116,2°[2]
$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	− 83,4°
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	− 39°
$C_6H_5 \cdot COCl$	− 1°

[1]) β-Derivate.

[2]) Stabile Form. Die instabile Form schmilzt bei − 123,3°. Timmermans, C. **1911**, II, 1015.

beide höher als ihre Monoderivate. Schuldig an dieser Anomalie ist wohl die hohe Symmetrie dieser Kohlenwasserstoffe, die infolgedessen einen unverhältnismäßig hohen Schmelzpunkt besitzen. Hiermit erklärt sich auch die im vorangehenden Paragraphen hervorgehobene regelwidrige Tatsache, daß Anilin niederer als Benzol schmilzt.

Was die zweiwertigen doppeltgebundenen Substituenten anbelangt, so liegen zusammenhängende Erfahrungen nur für Karbonylverbindungen vor. Man findet, daß der Schmelzpunkt beim Ersatz von zwei am gleichen C-Atom haftenden H-Atomen durch Sauerstoff in der Regel ansteigt. Dies gilt sowohl für Aldehyde und Ketone als auch für andersartige Karbonylverbindungen. Siehe dazu die Tabelle auf Seite 143.

§ 61. **Der Schmelzpunkt ungesättigter Verbindungen.** Der Einfluß des ungesättigten Charakters springt im allgemeinen nur in einfachen Fällen einigermaßen klar hervor und wird leicht von anderen Einflüssen überwogen. Der Uebergang von der gesättigten zur ungesättigten Verbindung, d. h. die Ausbildung einer Aethylenbindung erhöht den Schmelzpunkt in folgenden und ähnlichen Beispielen:

Ungesättigte Substanzen	F.
$CH_3{-}CH_3$	– 172,1°
$CH_2{=}CH_2$	– 169°
$CH{\equiv}CH$	– 85°
$C_6H_5 \cdot CH_2{-}CH_2 \cdot C_6H_5$	52°
$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot C_6H_5$	124°
$CHCl_2{-}CHCl_2$	– 43,8°
$CCl_2{=}CCl_2$	– 22,35°

Ungesättigte Karbonsäuren	F.
$CH_3{-}CH_2 \cdot CO_2H$	– 22°
$CH_2{=}CH \cdot CO_2H$	8°
$C_6H_5 \cdot CH_2{-}CH_2 \cdot CO_2H$	48,7°
$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2H$	133°
$CH_3 \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2 \cdot CO_2H$	– 1,5°
$CH_3 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot CO_2H$	134,5°

Obschon die Erhöhung als die normale Wirkung anzusprechen ist, sind Erniedrigungen nicht minder häufig, und bei manchen den eben genannten ziemlich nahestehenden Substanzen drehen sich die Verhältnisse um, z. B. bei den auf Seite 145 aufgezählten Verbindungen.

Wie ungleichmäßig der Einfluß der Aethylenbindung ist, zeigt sich deutlich an geometrischen Isomeren; so hat die Maleinsäure einen niedrigeren und die Fumarsäure einen höheren Schmelzpunkt als die Bernsteinsäure. Die gesättigte Verbindung nimmt hier also eine Mittellage zwischen den beiden ungesättigten ein. Dies ist aber durchaus nicht die Regel, und bald schmilzt die gesättigte Substanz niedriger, bald schmilzt sie höher sowohl als die cis- denn auch als die trans-Form des entsprechenden ungesättigten Stoffes. Das eine trifft zu z. B. bei dem Dichloräthylen, das andere bei der Oel- und Elaidinsäure.

Ungesättigte Substanzen [1])	F.
$CH_3(CH_2)_9CH_2{-}CH_3$	-12^0
$CH_3(CH_2)_9CH{=}CH_2$	$-31{,}5^0$
$CH_3(CH_2)_{13}CH_2{-}CH_3$	18^0
$CH_3(CH_2)_{13}CH{=}CH_2$	4^0
$CH_2Cl \cdot CH_2{-}CH_3$	$-122{,}8^0$
$CH_2Cl \cdot CH{=}CH_2$	$-136{,}4^0$
$CH_2Cl{-}CHCl_2$	$-35{,}5^0$
$CHCl{=}CCl_2$	$-86{,}4^0$
$CH_3{-}CH_2Br$	-119^0
$CH_2{=}CHBr$	$-137{,}8^0$

Geometrische Isomere	F.
$CH_2Cl{-}CH_2Cl$	$-138{,}7^0$
$CHCl{=}CHCl$, cis [1])	$-50{,}0^0$
$CHCl{=}CHCl$, trans [1])	$-80{,}5^0$
$(COOH) \cdot CH_2{-}CH_2 \cdot COOH$	185^0
$(COOH) \cdot CH{=}CH \cdot COOH$, cis	130^0
$(COOH) \cdot CH{=}CH \cdot COOH$, trans	285^0
$C_8H_{17} \cdot CH_2{-}CH_2 \cdot (CH_2)_7CO_2H$	$69{,}3^0$
$C_8H_{17} \cdot CH{=}CH \cdot (CH_2)_7CO_2H$, cis	14^0
$C_8H_{17} \cdot CH{=}CH \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2H$, trans	51^0

Zyklische Verbindungen zeigen dasselbe wechselvolle Bild wie solche mit offenen Ketten. Der steigernde Einfluß der Aethylenbindung ist vorhanden z. B. im Phenol, das bei 42,5° also 20° höher schmilzt als das Zyklohexanol, dessen Schmelzpunkt bei 22,5° liegt. Aber schon im Benzol ist er völlig verdeckt. Benzol schmilzt bei 5,4° und Zyklohexan bei 6,5°; die Schmelzpunkte fallen fast zusammen, und der geringe Unterschied in der Höhe ist nicht zugunsten des ungesättigten, sondern des gesättigten Stoffes. Bei andersartigen zyklischen Verbindungen kann die ungesättigte sogar bedeutend tiefer als die gesättigte schmelzen; Maleinsäureanhydrid schmilzt bei 53°, Bernsteinsäureanhydrid jedoch erst bei 119°.

§ 62. **Flüssige Kristalle.** Das Schmelzen fester kristallisierter Körper führt nicht immer unmittelbar zu einer regelrechten, d. h. amorphen Flüssigkeit. Gewisse Substanzen gehen zunächst in eine kristallinisch-flüssige Modifikation über, die meistens trübe aussieht und erst bei einer zweiten höheren Temperatur zur klaren richtigen Flüssigkeit schmilzt. Unter Umständen treten sogar zwei kristallinisch-flüssige Modifikationen und infolgedessen drei Schmelzpunkte auf. Vorländer und Wilke [2]) nennen als Beispiel den Anisal-*p*-aminozimtsäureäthylester $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$, für den folgendes Schema gilt:

$$\text{kr.-fest} \underset{108^0}{\rightleftarrows} \text{kr.-flüssig II} \underset{117^0}{\rightleftarrows} \text{kr.-flüssig I} \underset{136^0}{\rightleftarrows} \text{am.-flüssig}$$

1. Schmelzpunkt 2. Schmelzpunkt 3. Schmelzpunkt.

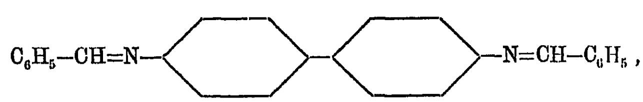
[1]) Timmermans, C. **1911**, II, 1015; **1914**, I, 618.

[2]) Ph. Ch. **57**, 361 (1906).

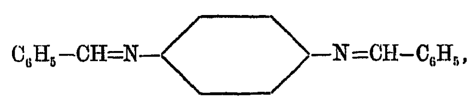
Vorländer[1]) hat nachgewiesen, daß *der kristallinisch-flüssige, anisotrope Zustand durch eine möglichst lineare Struktur des Molekūls hervorgerufen wird.* Bei aliphatischen Verbindungen begegnete man dem Zustande bis jetzt nur selten, und die wenigen bekannten Vertreter, nämlich die ölsauren, die linolsauren und die linolensauren Alkalisalze enthalten in der Tat eine lange Kohlenstoffkette. Welche Faktoren neben der linearen Struktur mitwirken müssen, harrt noch der Aufklärung, und die Sachlage ist durchaus nicht so, als ob jeder Stoff mit linear gebautem Molekül nun auch tatsächlich eine kristallinisch-flüssige Phase besitze.

Bei den aromatischen Verbindungen ist die Eigenschaft, kristallinische Schmelzen zu bilden, viel verbreiteter, und aus den an ihnen zutage tretenden Beziehungen entspringt klar die Vorländersche Regel. Hervorstechend bevorzugt sind die Para-Disubstitutionsprodukte, und diese Tatsache wird sofort verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß nur die Para-, nicht aber die Ortho- und die Metastellung die Struktur linear in die Länge streckt. Kristallinisch-flüssig schmelzen im Gegensatz zu ihren Isomeren z. B. folgende Paraderivate: Azoxyanisol $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Azoxybenzoesäureäthylester $C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$, Azobenzoesäureäthylester $C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$, Azoxyzimtsäureäthylester $C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$ und Methoxybenzalazin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Bei einfachen Verbindungen wie das Anisalanisidin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ genügt schon die Verschiebung von einem Methoxyl aus der Para- nach der Orthostellung, um den kristallinisch-flüssigen Zustand zu verhindern.

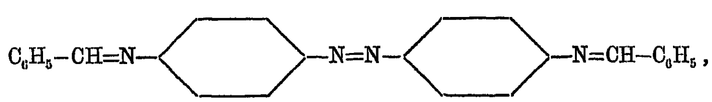
Verlängerung der linearen Struktur fördert den kristallinisch-flüssigen Zustand. Er besteht z. B. beim Dibenzal-benzidin:



während er beim Dibenzal-p-phenylendiamin:

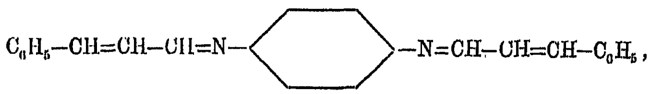


dessen Skelett um einen Benzolring kürzer ist, noch nicht auftritt. Dagegen existiert er wieder beim Dibenzal-p-azoanilin:



[1]) B. **40**, 1970 (1907). — Kristallinisch-flüssige Substanzen: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von F. B. Ahrens. Band XII, Heft 9/10. Seite 363. (1908.)

dessen Molekül infolge einer in die Mitte eingeschobenen Azogruppe sich noch weiter in die Länge reckt. Auch Einschaltung von Aethylenbindungen ruft ihn herbei, wie das Dicinnamyliden-p-phenylendiamin:



beweist, das zum Unterschied vom Dibenzal-p-phenylendiamin ihn wieder zeigt.

Phenolisches Hydroxyl behindert den kristallinisch-flüssigen Zustand; Alkylierung oder Acylierung des Hydroxyls behebt aber wieder bald mehr bald weniger die Störung. Merkwürdigerweise bleibt Phenylierung unwirksam, und so fördernd das Phenyl, wenn es an den Benzolkern direkt gebunden ist, sich äußert, so schädigend ist sein Einfluß, wenn es am Phenolsauerstoff haftet. Substanzen wie Azoxydiphenyläther $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot N_2O \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$ oder Phenoxybenzalazin $C_6H_5O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$ sind abweichend von den oben genannten, analogen Methyläthern nicht mehr kristallinisch-flüssig.

Verzweigung der Kohlenstoffkette verringert das Existenzgebiet der kristallinisch-flüssigen Modifikationen. Während beim Azoxyzimtsäureäthylester das Existenzgebiet sich auf über 110° ausdehnt, ist es beim Azoxy-α-methylzimtsäureester um 80° vermindert und beim Azoxy-α-phenylzimtsäureester verschwunden. Anhäufung von Substituenten am gleichen Benzolkern wirkt in gleichem Sinn.

§ 63. **Die Schmelzwärme.** Die latente Schmelzwärme ist von zu wenig Stoffen bekannt, als daß sich allgemeine Regeln ableiten ließen. Walden[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die molekulare Schmelzwärme, d. h. das Produkt aus Molekulargewicht M und latenter Schmelzwärme λ, bei nicht assoziierten Substanzen annäherungsweise der in absoluter Zählung angegebenen Schmelztemperatur T proportional ist. Diese Beziehung wird durch die Gleichung[2]):

$$\frac{M \cdot \lambda}{T} = K$$

ausgedrückt und durch folgende Tabelle, die einen Auszug aus den Waldenschen Angaben darstellt, veranschaulicht.

Der Wert von K beträgt im Durchschnitt 13,5, und die Abweichungen von diesem Mittelwert sind verhältnismäßig gering. Bei assoziierten Substanzen, insbesondere bei Säuren und Säureamiden sind die Abweichungen bedeutend größer und ermöglichen nach Walden eine gewisse Orien-

[1]) Z. El. Ch. 14, 713 (1908).

[2]) Welche ähnlich der Troutonschen Regel wahrscheinlich nur für ein begrenztes Temperaturintervall gilt.

	Schmelztemperatur		λ	$K = \frac{M \cdot \lambda}{T}$
	F.	T.		
p-Dibrombenzol . . .	85°	358°	20,6 cal.	13,6
p-Dichlorbenzol . . .	52,5	325,5	29,9 „	13,5
p-Chlorbrombenzol . .	67	340	25,1 „	14,1
p-Chlortoluol	7	280	28,0 „	12,7
p-Bromtoluol	26,9	299,9	21,9 „	12,5
p-Jodtoluol	34	307	18,8 „	13,2
p-Xylol	16	289	38,8 „	14,2
Anilin	− 7,0	266	39,9 „	13,9
p-Toluidin	38,9	311,9	39,0 „	13,4
Nitrobenzol.	5,3	278,3	30,1 „	13,3
Benzophenon	48	321	23,7 „	13,4
Oxalsäuredimethylester	40,8	313,8	37,2 „	13,9

tierung über die Größe des Assoziationsgrades x, für den man in erster Annäherung setzen kann:

$$x = \frac{13,5}{K}.$$

Auf diese Weise berechnete Assoziationsgrade finden sich in der letzten Spalte der nachstehenden Tabelle.

	Schmelztemperatur		λ	K	x
	F.	T.			
Wasser	0°	273°	79,67 cal.	5,25	2,57
Ameisensäure . .	8	281	57,4 „	9,40	1,44
Essigsäure . . .	17	290	43,7 „	9,04	1,49
Phenol.	40	313	24,9 „	7,49	1,80
Formamid . . .	0	273	50,4 „	8,31	1,62
Acetamid	82	355	69,4 „	11,54	1,17
Urethan	48,7	321,7	40,8 „	11,3	1,20
Aethylenbromid .	8	281	13,6 „	9,05	1,49
Aethylencyanid . .	54,5	327,5	11,75 „	2,87	4,70
Benzol	5,54	278,54	30,1 „	8,43	1,60

An diesen Zahlen fällt der extrem hohe Wert für das Aethylencyanid auf; ferner auch, daß das Benzol stärker als die Karbonsäuren und Säureamide assoziiert sein soll.

Die Flüchtigkeit.

§ 64. **Der Siedepunkt homologer Verbindungen.** Die ersten Anläufe, den Siedepunkt in Beziehung zur chemischen Zusammensetzung zu bringen, gehen auf Untersuchungen zurück, die Kopp im Jahre 1842 ausführte[1]). Kopp glaubte aus seinen Beobachtungen entnehmen zu dürfen, daß gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung gleiche Unterschiede im Siedepunkte entsprächen, und daß Isomere gleichen Siedepunkt besäßen. Beide Annahmen sind bestenfalls nur angenähert richtig, und daß die zweite nicht zutrifft, geht schon aus unseren Darlegungen über das Molekularvolumen hervor, wo für viele verschiedenerlei Isomere gezeigt wurde, daß das Steigen des Molekularvolumens sehr oft mit einem Sinken des Siedepunkts verknüpft ist. Die erste Annahme gründete Kopp hauptsächlich auf homologe Verbindungen, bei welchen er ein konstantes Wachstum der Siedetemperatur beobachtete.

Der Anstieg des Siedepunkts in den homologen Reihen beträgt nach Kopp 19°. Sieht man von den Anfangs- und den höheren Gliedern ab, so entfernt sich tatsächlich in vielen Reihen der Anstieg nicht allzuweit von diesem Werte. In der Regel ist er zunächst etwas größer und vermindert sich dann allmählich mit zunehmendem Molekulargewicht.

Normale Alkohole	Kp.	Δ	Normale Säuren[2])	Kp.	Δ
CH_3OH	64,7°		$H \cdot CO_2H$	101,0°	
		13,7			17,7
$CH_3 \cdot CH_2OH$	78,4°		$CH_3 \cdot CO_2H$	118,7°	
		19,0			22,1
$C_2H_5 \cdot CH_2OH$	97,4°		$C_2H_5 \cdot CO_2H$	140,8°	
		19,6			22,7
$C_3H_7 \cdot CH_2OH$	117,0°		$C_3H_7 \cdot CO_2H$	163,5°	
		20,5			20,9
$C_4H_9 \cdot CH_2OH$	137,8°		$C_4H_9 \cdot CO_2H$	184,4°	
		19,0			21,3
$C_5H_{11} \cdot CH_2OH$	156,8°		$C_5H_{11} \cdot CO_2H$	205,7°	
		19,0			16,1
$C_6H_{13} \cdot CH_2OH$	175,8°		$C_6H_{13} \cdot CO_2H$	221,8°	
		19,7			15,7
$C_7H_{15} \cdot CH_2OH$	195,5°		$C_7H_{15} \cdot CO_2H$	237,5°	
		18,0			15,9
$C_8H_{17} \cdot CH_2OH$	213,5°		$C_8H_{17} \cdot CO_2H$	253,4°	
		17,5			15,0
$C_9H_{19} \cdot CH_2OH$	231,0°		$C_9H_{19} \cdot CO_2H$	268,4°	

Bei den Alkoholen liegt der Wert Δ des Anstiegs ziemlich nahe bei der Zahl 19; bei den Fettsäuren weicht er stärker ab und ist zunächst zu hoch und später viel zu nieder. Das erste Glied der Reihe hat in beiden

[1]) A. **41**, 79, 169 (1842).

[2]) Kahlbaum, Ph. Ch. **13**, 14 (1894).

Fällen einen erheblich zu hohen Siedepunkt und steht daher abseits. Dasselbe zeigt sich auch in manchen anderen Reihen, doch handelt es sich dabei keineswegs um eine durchgängige Regel.

Essigsäureester [1])	Kp.	Δ	Aethylester [1])	Kp.	Δ
$CH_3CO_2 \cdot CH_3$	57,2°		$H \cdot CO_2C_2H_5$	54,3°	
$CH_3CO_2 \cdot C_2H_5$	77,2°	20,0	$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$	77,2°	22,9
$CH_3CO_2 \cdot C_3H_7$	101,6°	24,4	$C_2H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	99,0°	21,8
$CH_3CO_2 \cdot C_4H_9$	124,5°	22,9	$C_3H_7 \cdot CO_2C_2H_5$	120,9°	21,9
$CH_3CO_2 \cdot C_5H_{11}$	147,6°	23,1	$C_4H_9 \cdot CO_2C_2H_5$	144,7°	23,8
$CH_3CO_2 \cdot C_6H_{13}$	169,2°	21,6	$C_5H_{11} \cdot CO_2C_2H_5$	166,6°	21,9
$CH_3CO_2 \cdot C_7H_{15}$	191,3°	22,1	$C_6H_{13} \cdot CO_2C_2H_5$	187,1°	20,5
$CH_3CO_2 \cdot C_8H_{17}$	210,0°	18,7	$C_7H_{15} \cdot CO_2C_2H_5$	205,8°	18,7

Die Größe des Anstiegs scheint sich bis zu einem gewissen Grade nach der Höhe des Siedepunkts zu richten, und in homologen Reihen, die mit niedrig siedenden Gliedern beginnen, können anfänglich ganz gewaltige Ueberschreitungen der Zahl 19 auftreten. Beispiele sind die Paraffine und deren primäre Monohalogenderivate, von welchen freilich die letzteren ohnehin schon zu einem zu starken Anstieg neigen. Siehe die Tabellen auf Seite 151.

Diese Beispiele lassen klar erkennen, daß von einer Konstanz der Anstiege keine Rede sein kann. Mathematische Formeln für die Siedetemperaturen homologer Reihen wurden von Boggio-Lera [2]), Walker [3]), Ramage [4]), Young [5]), Sugden [6]) und Plummer [7]) aufgestellt.

Ein oszillierender Anstieg, wie er beim Schmelzpunkt die Regel bildet, ist beim Siedepunkt im allgemeinen nicht zu bemerken. Nach Henry [8]) besteht ein solcher bei den Chloriden der normalen Fettsäuren und bei den normalen primären Diaminen.

---

[1]) Gartenmeister, A. **233**, 249 (1886). — Young u. Thomas, Soc. **63**, 1191 (1893).

[2]) G. **29**, I, 441 (1899).

[3]) Soc. **65**, 193 (1894).

[4]) Proc. Camb. Phil. Soc. **12**, V, 445 (1904). C. **1904**, I, 1514.

[5]) Phil. Mag. [6] **9**, 1 (1905).

[6]) Chem. N. **107**, 135 (1913). C. **1913**, I, 1655.

[7]) Phil. Mag. [6] **32**, 371 (1916).

[8]) C. **1899**, I, 968; **1901**, I, 367.

Normale Paraffine [1]	Kp.	Δ
CH_4	− 164°	
		79,9
C_2H_6	− 84,1°	
		39,6
C_3H_8	− 44,5°	
		44,4
C_4H_{10}	− 0,1°	
		36,1
C_5H_{12}	+ 36,2°	
		32,7
C_6H_{14}	68,9°	
		29,5
C_7H_{16}	98,4°	
		27,4
C_8H_{18}	125,8°	
		23,7
C_9H_{20}	149,5°	
		23,5
$C_{10}H_{22}$	173°	
		21,5
$C_{11}H_{24}$	194,5°	
		20,0
$C_{12}H_{26}$	214,5°	
		19,5
$C_{13}H_{28}$	234°	
		18,5
$C_{14}H_{30}$	252,5°	
		18,0
$C_{15}H_{32}$	270,5°	
		17,0
$C_{16}H_{34}$	287,5°	
		15,5
$C_{17}H_{36}$	303°	
		14
$C_{18}H_{38}$	317°	
		13
$C_{19}H_{40}$	330°	

Normale Chloride [2]	Kp.	Δ
CH_3Cl	− 23,7°	
		36,2
C_2H_5Cl	+ 12,5°	
		33,7
C_3H_7Cl	46,2°	
		31,7
C_4H_9Cl	77,9°	
		27,9
$C_5H_{11}Cl$	105,8°	
		26,9
$C_6H_{13}Cl$	132,7°	
		26,9
$C_7H_{15}Cl$	159,6°	
		24,4
$C_8H_{17}Cl$	184°	

Normale Bromide [2]	Kp.	Δ
CH_3Br	4,6°	
		33,8
C_2H_5Br	38,4°	
		32,4
C_3H_7Br	70,8°	
		29,9
C_4H_9Br	100,7°	
		27,2
$C_5H_{11}Br$	127,9°	
		25,3
$C_6H_{13}Br$	153,2°	
		25,6
$C_7H_{15}Br$	178,8°	
		22,2
$C_8H_{17}Br$	201°	

Aether [3]	Kp.	Δ
CH_3OCH_3	− 23,7°	
		34,5
$CH_3OC_2H_5$	+ 10,8°	
		28,1
$CH_3OC_3H_7$	38,9°	
		31,4
$CH_3OC_4H_9$	70,3°	
		3×26,5
$CH_3OC_7H_{15}$	149,8°	
		23,2
$CH_3OC_8H_{17}$	173°	

Normale Jodide [2] [3]	Kp.	Δ
CH_3J	42,8°	
		29,5
C_2H_5J	72,3°	
		30,1
C_3H_7J	102,4°	
		27,5
C_4H_9J	129,9°	
$C_5H_{11}J$	[illegible]	
$C_6H_{13}J$		
$C_7H_{15}J$		
$C_8H_{17}J$		

[1]) Neuere Angaben nach: Timmermans, C. **1911**, II,
[2]) Karvonen, C. **1912**, II, 1271.
[3]) Dobriner, A. **243**, 1, 23 (1888).

§ 65. **Einfluß der Verzweigungen.** Vollzieht sich der Uebergang zum nächsthöheren Homologen unter Verzweigung der Kohlenstoffkette, so sind die Werte des Anstiegs kleiner und können, insbesondere wenn eine Ausgabelung in mehrere Methyle stattfindet, weit unter die Zahl 19 heruntersinken.

Paraffine	Kp.	Δ	Alkohole	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 44,5°		$HO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	78,4°	
$CH_3 \cdot CH(CH_3)_2$	− 10,2°	34,3	$HO \cdot CH(CH_3)_2$	82,0°	3,6
$CH_3 \cdot C(CH_3)_3$	+ 9,5°	19,7	$HO \cdot C(CH_3)_3$	82,9°	0,9
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 0,1°		$HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	97,4°	
$C_2H_5 \cdot CH(CH_3)_2$	+ 28,0°	28,1	$HOCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	107.5°	10,1
$C_2H_5 \cdot C(CH_3)_3$	49,6°	21,6	$HOCH_2 \cdot C(CH_3)_3$	113°	5,5

Säuren und Ester	Kp.	Δ	Halogenide	Kp.	Δ
$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$	140,8°		$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_3$	12,5°	
$HO_2C \cdot CH(CH_3)_2$	154,1°	13,3	$Cl \cdot CH(CH_3)_2$	36,5°	24,0
$HO_2C \cdot C(CH_3)_3$	163,7°	9,6	$Cl \cdot C(CH_3)_3$	51,5°	15,0
$C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$	99,0°		$Br \cdot CH_2 \cdot CH_3$	38°	
$C_2H_5O_2C \cdot CH(CH_3)_2$	110,1°	11,1	$Br \cdot CH(CH_3)_2$	60°	22
$C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3)_3$	118,5°	8,4	$Br \cdot C(CH_3)_3$	72°	12

Dieser erniedrigende Einfluß und die früher dargelegte eurogene Wirksamkeit der Methylhäufung entsprechen einander; die Erniedrigung des Siedepunkts und die Erhöhung des Molekularvolumens sind hier beides Auswirkungen derselben Ursache. Dieser Zusammenhang tritt noch offensichtlicher hervor, wenn man Isomere miteinander vergleicht; so haben von den auf S. 40 beschriebenen Octanen jene den niedersten Siedepunkt und das größte Molekularvolumen, welche sich in Methyl ausgabeln. Weitere Beispiele über die bei Isomeren von Methylhäufungen hervorgerufenen Siedepunktserniedrigungen sind in nachstehenden Tabellen enthalten.

In die erste dieser Tabellen sind zwei Kohlenwasserstoffe aufgenommen, welche besondere Aufmerksamkeit erheischen und welche beweisen, daß die Analogie des Einflusses der Methylhäufung auf den Siedepunkt und auf das Molekularvolumen unter Umständen durchbrochen wird. Es sind dies das Diisopropyl $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ und das Hexamethyläthan

Paraffine	Kp.
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,1°
$CH(CH_3)_3$	‑10,2°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	36,2°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	28,0°
$C(CH_3)_4$	9,5°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	68,9°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	62°
$(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$	58°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	49,6°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	124,7°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	116,0°
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	108,3°
$(CH_3)_3C \cdot C(CH_3)_3$ [1]	106°

Ester	Kp.
$C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	144,7°
$C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	134,3°
$C_2H_5O_2C \cdot C(CH_3)_3$	118,5°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	185,8°
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	168,7°
$(CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$	134°

Ketone	Kp.
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	127°
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	116°
$CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$	106°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	181°
$(CH_3)_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ [2]	150°

$(CH_3)_3CC(CH_3)_3$. Beide lehren, daß trotz der unmittelbaren Nachbarschaft zweier Häufungszentren, welche ja beim Molekularvolumen die Wirkung der Methylhäufung lahmlegt, der Siedepunkt dennoch in normaler Weise abfällt. Die Nachbarschaft der Verzweigungszentren bildet somit für das Eintreten der Siedepunktserniedrigung keine oder mindestens keine große Hemmung.

Die Methylhäufung wirkt auf Siedepunkt und Schmelzpunkt in entgegengesetztem Sinne. Während sie den ersteren erniedrigt, erhöht sie den letzteren, und in methylreichen Substanzen rücken daher beide Punkte aufeinander zu. Der Abstand der beiden Punkte, der beim normalen Pentan noch sehr groß ist und $+36,3-(-147,5)=183,8^0$ beträgt, ist im tertiären Pentan $C(CH_3)_4$ auf $9,5-(-20)=29,5^0$ eingeengt. Sehr schroff treten diese Verhältnisse bei den Octanen zutage. Der Abstand ist bei der normalen Verbindung noch ebenso groß und beläuft sich auf $125,8-(-56,5)=182,3^0$; bei der maximal verzweigten Verbindung, dem Hexamethyläthan $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$ ist er dagegen auf den winzigen Ueberrest von $106-103=3^0$ zusammengeschrumpft.

[1] Henry, C. r. 142, 1075 (1906).

[2] Haller u. Bauer, A. ch. [8] 29, 319 (1913).

Die Verbindung mit unverzweigter Kette hat von allen Isomeren den höchsten Siedepunkt. Sie hat aber keineswegs, wie aus Analogiegründen zu erwarten wäre, das kleinste Molekularvolumen, und damit wird die Analogie zwischen Siedepunkt und Molekularvolumen aufs neue durchbrochen. Jede Verzweigung und nicht nur die in Methyl, welche freilich die wirksamste ist, drückt den Siedepunkt herunter, und alle Alkylhäufungen, wenn sie auch an die Methylhäufungen nicht heranreichen, betätigen sich in gleicher Richtung. Hiervon legen außer den schon erwähnten, auf S. 40 zusammengestellten Octanen auch folgende Substanzen Zeugnis ab. Zum Vergleich sind die unverzweigten und die völlig in Methyl verzweigten Isomeren beigefügt.

Alkylhäufungen	Kp.	Alkylhäufungen	Kp.
C_8H_{18}	125°	$HO \cdot CH_2 \cdot C_5H_{11}$	157°
$C(CH_3)(C_2H_5)_3$	119°	$HO \cdot CH(CH_3)(C_4H_9)$	136°
$C(C_2H_5)_2(C_3H_7)$	119°	$HO \cdot C(CH_3)_2(C_3H_7)$	123°
$CH(CH_3)(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_3$	111°	$HO \cdot C(CH_3)(C_2H_5)_2$	123°
$C(CH_3)_3 \cdot C(CH_3)_3$	106°	$HO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$	120°
$Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_{13}$	160°	$HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_{13}$	176°
$Cl \cdot C(C_2H_5)_3$	143°	$HO \cdot CH(C_3H_7)_2$	154°
$Cl \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$	130°	$HO \cdot CH(C_2H_5)(C_4H_9)$	151°
		$HO \cdot C(C_2H_5)_3$	142°
		$HO \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$	140°
		$HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$	131°

Nach Menschutkin[1]) ist bei Alkoholen nicht deren primäre, sekundäre oder tertiäre Natur für den Siedepunkt maßgebend, sondern die Stellung der Seitenkette zum Hydroxyl. Wie für die Alkohole, so findet er auch für die Alkylhalogenide, Amine, Karbonsäuren und Ester die Regel, daß der Siedepunkt um so niedriger wird, je näher die Seitenketten an den Substituenten heranrücken. Er stellt dies an Amylalkoholen, Amylchloriden, Amylaminen, Capronsäuren und Amylessigestern fest, also an Stoffen, die noch zu einfach gebaut sind, um die Häufung oder Abzweigung höherer Alkyle zum Ausdruck kommen zu lassen. Die in der vorangehenden Tabelle aufgezählten Hexyl- und Heptylalkohole zeigen, daß auch die höheren Homologen im Einklange mit dieser Regel sind.

§ 66. **Der Siedepunkt von Halogenverbindungen.** Aehnlich dem Methyl drücken auch die anderen Eurogene, wenn sie sich häufen, den

[1]) Chem. N. **100**, 293 (1909). C. **1910**, I, 904.

Siedepunkt herab. Geeignet zur Beleuchtung dieser Tatsache sind vor allem die Halogenverbindungen, namentlich die Chlorderivate, bei welchen schon im Jahre 1873 L. Henry auf die mit der Halogenhäufung verknüpfte Flüchtigkeitsvergrößerung aufmerksam machte[1]).

Durch Vergleich von Isomeren läßt sich leicht erkennen, daß sowohl wenn ein Halogen sich mit sich selbst als auch wenn es sich mit anderen Eurogenen häuft, eine starke Siedepunktserniedrigung eintritt. In den nachstehenden Beispielen kommen neben dem Chlor die Karbäthoxyl- und die Nitrogruppe und unter Umständen Alkyle als Eurogene in Betracht.

Chlorhäufungen[2])	Kp.	Gemischte Häufungen[3])	Kp.
$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	83,7°	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	162°
$CH_3 \cdot CHCl_2$	57,3°	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$	146°
$CH_2Cl \cdot CHCl_2$	113,5°	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2(NO_2)$	197°
$CH_3 \cdot CCl_3$	74,5°	$CH_2Cl \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$	173°
		$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2(NO_2)$	172°
$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	125°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl(NO_2)$	143°
$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$	98°	$CH_3 \cdot CCl(NO_2) \cdot CH_3$	134°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$	86°		
$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$	69,6°		

Tritt in eine Verbindung Halogen als Substituent ein, so wechselt seine Wirkung je nach dem von ihm besetzten Ort und den damit verquickten Häufungen. Der normale Einfluß der Einführung eines Halogen-

Kohlenwasserstoff	Einfluß des Eintritts von		
	Cl	Br	J
CH_4	140,3	168,6	206,8
C_2H_6	96,6	122,5	156,4
C_3H_8	90,7	115,3	146,9
C_4H_{10}	78,0	100,8	130,0
C_5H_{12}	69,6	91,7	117,8
C_6H_{14}	63,8	84,3	108,7
C_7H_{16}	61,2	80,4	102,8
C_8H_{18}	58,2	75,2	99,7

[1]) B. 6, 734 (1873).
[2]) Gechlorte Aethane: Staedel, B. 11, 746 (1878).
[3]) Chlornitropropan nach: Henry, C. 1898, I, 193.

atoms besteht in einer Steigerung des Siedepunkts, die, wie vorstehende Zahlen zeigen, bei den Stammsubstanzen einfachster Natur sehr hoch ist, sich aber mit wachsendem Molekulargewicht erheblich ermäßigt[1]). Die Zahlen sind aus den Tabellen des § 64 in der Art berechnet, daß man vom Siedepunkt des betreffenden Halogenalkyls den des zugehörigen Paraffins subtrahierte.

Treten mehrere Halogenatome, und zwar am nämlichen Kohlenstoffatom ein, so ist deren Einfluß sehr viel kleiner. Wie aus den vorstehenden Zahlen hervorgeht, beträgt der Einfluß des als erstes eintretenden Chloratoms beim Hexan, Heptan und Octan rund 60°, und von derselben Größenordnung ist er auch in vielen anderen Fällen. Der Einfluß der nachher eintretenden Chloratome erreicht, weil nun die stark deprimierende Wirkung der Häufung hereinspielt, häufig noch nicht einmal den dritten Teil dieses Wertes.

Halogenhäufungen [2]) [3])	Kp.	Δ
CH_4	−164°	
CH_3Cl	−23,4°	140,3
CH_2Cl_2	+41,6°	65,8
$CHCl_3$	61,2°	19,6
CCl_4	76,7°	15,5
$CH_3 \cdot CH_3$	−84,1°	
$CH_3 \cdot CH_2Cl$	+12,5°	96,6
$CH_3 \cdot CHCl_2$	57,3°	44,8
$CH_3 \cdot CCl_3$	74,5°	17.2
$CH_3 \cdot CCl_3$	74,5°	
$CH_2Cl \cdot CCl_3$	130,5°	56,0
$CHCl_2 \cdot CCl_3$	161,9°	31,4
$CCl_3 \cdot CCl_3$	184,6°	22,7
$CH_3 \cdot Br$	4,6°	
$CH_2Cl \cdot Br$	68,5°	63,9
$CHCl_2 \cdot Br$	90,2°	21,7
$CCl_3 \cdot Br$	104,1°	13,9

Gemischte Häufungen	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CO_2H$	119°	
$CH_2Cl \cdot CO_2H$	186°	67°
$CHCl_2 \cdot CO_2H$	190°	4°
$CCl_3 \cdot CO_2H$	195°	5°
$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$	77,2°	
$CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$	144,9°	67,7
$CHCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$	157,9°	13,0
$CCl_3 \cdot CO_2C_2H_5$	167,3°	9,4
$CH_3 \cdot CH_2OH$	78°	
$CH_2Cl \cdot CH_2OH$	132°	54
$CHCl_2 \cdot CH_2OH$	146°	14
$CCl_3 \cdot CH_2OH$	152°	6
$CH_3 \cdot CHO$	21°	
$CH_2Cl \cdot CHO$	85°	64
$CHCl_2 \cdot CHO$	89°	4
$CCl_3 \cdot CHO$	98°	9

[1]) Nach Denzel, A. **195**, 215 (1879), sollen die Bromverbindungen durchschnittlich um 25° höher sieden als die analogen Chlorverbindungen.

[2]) Timmermans, C. **1911**, II, 1015; C. **1914**, I, 618.

[3]) Staedel, B. **11**, 1735 (1878); **15**, 2563 (1882).

Hervorzuheben ist das Hexachloräthan, dessen Siedepunkt infolge der doppelten, hohen Halogenhäufung so weit herabgedrückt ist, daß ihn der Schmelzpunkt überholt[1]). Sehr gering wird der Einfluß des Chlors, wenn es sich mit anderen Eurogenen häuft, wie etwa mit Karboxyl oder Karbäthoxyl in den Chloressigsäuren und deren Estern[2]). Starke Eurogene können ihm sogar negative Werte aufzwingen, also hervorrufen, daß mit zunehmendem Chlorgehalt der Siedepunkt nicht steigt, sondern sinkt. Eine derartige Wirkung üben das Cyan[3]) und die Nitrogruppe aus, die damit zu einem neuen schlagenden Beweis für den tieferen Zusammenhang zwischen Siedepunktsbeeinflussung und eurogener Wirksamkeit werden.

Nitrile	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CN$	82°	
		+42
$CH_2Cl \cdot CN$	124°	
		−11
$CHCl_2 \cdot CN$	113°	
		−29
$CCl_3 \cdot CN$	84°	

Nitroverbindungen	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot NO_2$	101°	
		+22
$CH_2Cl \cdot NO_2$	123°	
		−11
$CCl_3 \cdot NO_2$	112°	

§ 67. **Der Siedepunkt von Sauerstoffverbindungen.** Weitere ausgeprägte Analogien zwischen Siedepunkt und Raumerfüllung treffen wir bei Sauerstoffverbindungen an, und mehrere von ihnen haben wir im Abschnitt über das Molekularvolumen bereits gestreift. Die dort[4]) geschilderten Tatsachen führen zu folgenden Schlüssen. Metamere Fettsäureester und metamere aliphatische Aether sieden um so höher, je ungleicher die Kohlenstoffzahl der sie zusammensetzenden Radikale ist. Hydroxylverbindungen sieden unverhältnismäßig hoch, d. h. sehr viel höher als die isomeren Aether oder Ester; der hohe Siedepunkt ist auf starke Assoziation zurückzuführen[5]).

Regeln, die den eurogenen Charakter des Sauerstoffs widerspiegeln, enthüllen die Karbonylverbindungen. *Teilnahme des Karbonylsauerstoffs an einer Häufung erniedrigt den Siedepunkt.* Nachstehende Paare isomerer Substanzen beherbergen neben dem Karbonylsauerstoff als zweites Eurogen Aethoxyl oder Chlor. Bei jedem Paar sind in dem oben angeschriebenen

[1]) Staedel, B. **11**, 1735 (1878); **15**, 2563 (1882).

[2]) An Buttersäureestern hat L. Henry, C. **1898**, II, 273, nachgewiesen, daß der Einfluß des Chlors in dem Maße wieder erstarkt, je weiter es vom Karboxyl abrückt.

[3]) Henry, B. **6**, 734 (1873).

[4]) § 11, 12 und 13. Seite 18 und folgende.

[5]) Nach Berthoud, Journ. d. Chim. phys. **16**, 245 (1918). C. **1918**, II, 932. beruht der zu hohe Siedepunkt der Alkohole ebenso wie der des Wassers und des Ammoniaks nicht nur auf Assoziation.

Isomeren diese Eurogene vom Karbonylsauerstoff noch ferngehalten, in dem darunter befindlichen Isomeren sind sie mit ihm zu einer Häufung vereinigt.

Karbonylverbindungen	Kp.	Karbonylverbindungen	Kp.
$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$	129°	$HCO \cdot CH_2Cl$	85°
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	99°	$CH_3 \cdot COCl$	51°
$C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$	146°	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$	119°
$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	121°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$	80°
$Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	145°	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	160°
$Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ [1]	128°	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$	115°

Die Häufung drückt durchweg den Siedepunkt stark herunter. Besonders lehrreich ist der Vergleich des Chloressigesters $ClCH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ mit dem Aethoxyacetylchlorid $C_2H_5OCH_2 \cdot COCl$, da hier das Aethoxyl und das Chlor ihre eurogenen Wirkungsgrade gegeneinander abwägen. Das Chlor ist das weitaus stärkere Eurogen, und darum ist die eurogene Wirksamkeit des Karbonylsauerstoffs im Falle der Häufung mit Chlor größer als im Falle der Häufung mit Aethoxyl; infolgedessen hat von den beiden Isomeren die zweite den niedrigeren Siedepunkt.

Führt man den Karbonylsauerstoff in das Methan und seine Derivate ein, so werden die Aufschlüsse mannigfaltiger. Die Häufung mit sich selbst findet im Kohlendioxyd statt und erniedrigt den Siedepunkt so gewaltig, daß er unter den Schmelzpunkt herabsinkt; die Substanz siedet bei -78^0 und schmilzt bei -65^0. Welchen Einfluß der Ersatz von Wasserstoff durch Sauerstoff sonst in der Methanreihe hat, wird von folgender Zusammenstellung beleuchtet.

Beim Methan selbst erhöht der Eintritt eines Sauerstoffatoms den Siedepunkt um den enormen Betrag von 143^0. Bei den eurogenhaltigen Methanderivaten bleibt die Erhöhung weit unter diesem Werte und kehrt sich, falls die Eurogene sehr kräftig sind, sogar ins schroffe Gegenteil um. Dies zeigt sich am Formaldehyd CH_2O und Methylenchlorid CH_2Cl_2, bei denen der Siedepunkt mit der Einführung des Sauerstoffs überhaupt nicht steigt, sondern umgekehrt stark abfällt. In gleicher Weise verhält sich das Aethoxyacetonitril $C_2H_5OCH_2CN$, dessen Cyangruppe nicht als Glied der Kohlenstoffkette, sondern als stark eurogener Substituent aufzufassen ist.

[1] Sommelet, A. ch. [8] **9**, 484 (1907). C. **1907**, I, 871.

Methanderivate	Kp.	Δ
CH_4	−164°	
		+143
CH_2O	−21°	
		−57
CO_2	−78°	
CH_2Cl_2	42°	
		−34
$COCl_2$	8°	
$CH_3O \cdot CH_2 \cdot Cl$	59°	
		+12
$CH_3O \cdot CO \cdot Cl$	71°	
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot Cl$	83°	
		+10
$C_2H_5O \cdot CO \cdot Cl$	93°	
$CH_3O \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	42°	
		+48
$CH_3O \cdot CO \cdot OCH_3$	90°	
$HCH_2 \cdot OCH_3$	−24°	
		+56
$HCO \cdot OCH_3$	32°	

Methanderivate	Kp.	Δ
$H \cdot CH_2 \cdot OH$	65°	
		36
$H \cdot CO \cdot OH$	101°	
$H \cdot CH_2 \cdot NH(C_2H_5)$	35°	
		164
$H \cdot CO \cdot NH(C_2H_5)$	199°	
$H \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	3°	
		142
$H \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$	155°	
$H \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$	64°	
		114
$H \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$	178°	
$(CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	85°	
		92
$(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$	177°	
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CN$	135°	
		−19
$C_2H_5O \cdot CO \cdot CN$	116°	

Wie beim Molekularvolumen, so erscheinen auch hier die *Säureamide wieder als Ausnahmen*, und im Aethylformamid, obwohl die Gruppe $NH(C_2H_5)$ ein Eurogen ist, übertrifft die Erhöhung sogar den beim Methan erreichten Wert. Sind zwei eurogene Aminogruppen wie in den Harnstoffen vorhanden, so ermäßigt sich die Erhöhung um ein gutes Stück.

Neue Gesichtspunkte tauchen beim Aethan und seinen Derivaten auf. Sie sind bedingt einmal dadurch, daß zwei Häufungszentren auftreten können, und ferner dadurch, daß auf die eine Häufung unter Umständen die andere als Eurogen wirkt. Eine solche Häufung ist beispielsweise die Gruppe COCl, die so stark eurogen ist, daß sie jegliche Siedepunktserhöhung häufig völlig unterbindet.

Die größte Erhöhung stellt sich, abgesehen von den sich wieder als eklatante Ausnahmen verhaltenden Säureamiden, im Acetaldehyd ein. Sie beträgt 105° und ist noch außerordentlich hoch, aber doch schon beträchtlich kleiner als im Formaldehyd, hauptsächlich wohl deswegen, weil sich hier mit dem Karbonylsauerstoff noch Methyl häuft. Die nochmalige Einführung von Sauerstoff schafft eine zweite Aldehydgruppe, welche, da sie ein Eurogen ist und sich in Häufung mit dem ersten Sauerstoffatom befindet, eine derartig große Erhöhung nicht mehr zuläßt; sie steigert nur noch um 30°. Analog ist die Sachlage bei den anderen Beispielen der nachstehenden Tabelle. Hervorzuheben ist das Oxalylchlorid, in

Aethanderivate	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CH_3$	− 84°	
$CH_3 \cdot CHO$	+ 21°	105
$CHO \cdot CHO$	51°	30
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$	13°	
$CH_3 \cdot CO \cdot Cl$	51°	38
$Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	84°	
$Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$	106°	22
$Cl \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$	64°	− 42
$CCl_3 \cdot CH_2 \cdot Cl$	131°	
$CCl_3 \cdot CO \cdot Cl$	118°	− 13
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	107°	
$C_2H_5O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$	145°	38
$C_2H_5O \cdot CO \cdot CO \cdot Cl$	135°	− 10

Aethanderivate	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$	35°	
$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	77°	42
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$	124°	
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	158°	34
$C_2H_5O \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$	186°	28
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH$	78°	
$CH_3 \cdot CO \cdot OH$	119°	41
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	20°	
$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	222°	202
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3)$	35°	
$CH_3 \cdot CO \cdot NH(CH_3)$	206°	171
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	38°	
$CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$	166°	128

welchem die gegenseitige eurogene Beeinflussung der beiden Häufungen sich so übermäßig auswächst, daß der Siedepunkt statt anzusteigen, sich um nicht weniger als 42° erniedrigt.

Analog gestalten sich die Beziehungen für die Karbonylderivate des Propans und der höheren Kohlenwasserstoffe, nur werden sie wesentlich verwickelter, weil nun auch Alkyle in den Vordergrund treten.

§ 68. **Der Siedepunkt von Stickstoffverbindungen.** Das Verhalten der Amine wurde bereits beim Molekularvolumen[1]) und das der Säureamide[2]) in dem vorangehenden Paragraphen besprochen. Die gesammelten Erfahrungen lassen sich in die Sätze zusammenfassen: Von isomeren Aminen mit unverzweigter Kette sieden die primären am höchsten und die tertiären am niedersten. Säureamide sieden unverhältnismäßig hoch; Alkylierung ihrer Aminogruppe mildert die Werte.

Weitere wichtige Regeln beziehen sich auf die Nitrile und die Nitrokörper. Das Cyan und die Nitrogruppe sind äußerst wirksame Eurogene und üben daher je nach der Art ihrer Ankettung einen überaus wechselnden Einfluß auf den Siedepunkt aus. *Teilnahme des Cyans oder der Nitrogruppe an*

[1]) S. 29.

[2]) Siehe die Tabelle auf dieser und der vorangehenden Seite.

einer Häufung drückt den Siedepunkt stark herab. Obwohl gerade die interessantesten Substanzen, weil sie sich beim Erhitzen zersetzen, bei den Vergleichen ausfallen, kann dennoch die Regel leicht nachgewiesen werden.

Nitrile	Kp.	Δ
CH_4	− 164°	
$CH_3 \cdot CN$	82°	246
$CH_3 \cdot CH_3$	− 84°	
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	97°	181
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	− 45°	
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	117°	162
$NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	287°	170
$(CH_3)_2CH_2$	− 45°	
$(CH_3)_2CH \cdot CN$	108°	153
$(CH_3)_2C(CN)_2$	170°	62
$(CH_3)_3CH$	− 10°	
$(CH_3)_3C \cdot CN$	106°	116
$C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_3$	35°	
$C_2H_5O \cdot CH(CH_3)(CN)$	130°	95
$CH_3 \cdot CHCl_2$	57°	
$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CN$	105°	48
$CHCl_3$	61°	
$CCl_3 \cdot CN$	84°	23

Nitrokörper	Kp.	Δ
CH_4	— 164°	
$CH_3 \cdot NO_2$	101°	265
$C(NO_2)_4$	126°	25
$CH_3 \cdot CH_3$	— 84°	
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	114°	198
$CH_3 \cdot CH(NO_2)_2$	186°	72
$(CH_3)_2CH_2$	— 45°	
$(CH_3)_2CH \cdot NO_2$	120°	165
$(CH_3)_2C(NO_2)_2$	186°	66
$(CH_3)_3CH$	— 10°	
$(CH_3)_3C \cdot NO_2$	127°	137
$CH_3 \cdot CH_2Cl$	13°	
$CH_3 \cdot CHCl \cdot NO_2$	125°	112
$(CH_3)_2CHCl$	37°	
$(CH_3)_2CCl \cdot NO_2$	134°	97
$CHCl_3$	61°	
$CCl_3 \cdot NO_2$	112°	51

Die Werte Δ der Erhöhungen schwanken innerhalb sehr weiter Grenzen. Die krassesten Gegensätze bilden sich bei den Methanderivaten aus. Der Eintritt von nur einer einzigen Nitrogruppe erhöht den Siedepunkt des Methans um den gewaltigen Betrag von 265°, gegen welchen der geringe Effekt von 25°, den der Eintritt von drei weiteren Nitrogruppen insgesamt hervorzurufen vermag, so gut wie wirkungslos verpufft. Wäre der Einfluß sämtlicher Nitrogruppen auch nur annäherungsweise von derselben Größenordnung wie der der ersten, so müßte das Tetranitromethan in der Gegend von 800° sieden. Die Häufung der vier Gruppen bringt also den Siedepunkt zum jähen Absturz und ermöglicht damit überhaupt erst die Destillierbarkeit der Substanz. Da, wo die

Häufung eine geringere ist, sind so hohe Siedetemperaturen zu erwarten, daß die Stoffe sich längst vorher zersetzen, bevor sie sie erreichen.

Die Cyanverbindungen sind, wie aus dem Vergleich mit analog gebauten Nitrokörpern hervorgeht, einem ungefähr ebenso steilen Absturz unterworfen. Dem Nitromethan steht das Acetonitril gegenüber, und bei beiden sinkt bei wiederholter Einführung von Methyl oder Halogen der extreme Wert von Δ in derselben Weise.

Hinter den Cyanverbindungen verbirgt sich noch eine andere Gesetzmäßigkeit, die Licht auf die eurogene Natur des Stickstoffs wirft. *Das Kohlenstoffatom des Cyans vermag die Rolle eines Häufungszentrums zu spielen,* obwohl es angesichts der dreifachen Bindung des Stickstoffs nur für einen einzigen Substituenten Platz übrig hat. Ist dieser Substituent ein starkes Eurogen, so erfährt der Siedepunkt eine große Herabminderung, und auf Grund deren ist auch der Cyanstickstoff als ein sehr wirksames Eurogen zu erklären.

Das Kohlenstoffatom des Cyans als Häufungszentrum	Kp.	Δ
$CH_3 \cdot CH_3$	$-84{,}1^0$	
		$+165{,}7$
$CH_3 \cdot CN$	$+81{,}6^0$	
		$-102{,}3$
$NC \cdot CN$	$-20{,}7^0$	
$Cl \cdot CH_3$	$-23{,}7^0$	
		39,2
$Cl \cdot CN$	$15{,}5^0$	
$Br \cdot CH_3$	$4{,}6^0$	
		57,1
$Br \cdot CN$	$61{,}7^0$	

Das Kohlenstoffatom des Cyans als Häufungszentrum	Kp.	Δ
$(CH_3)_2N \cdot CH_3$	3^0	
		161
$(CH_3)_2N \cdot CN$	164^0	
$(C_2H_5)_2N \cdot CH_3$	64^0	
		122
$(C_2H_5)_2N \cdot CN$	186^0	

Die Werte von Δ, welche diesmal den Einfluß des Ersatzes von drei Wasserstoffatomen durch ein Stickstoffatom messen, sind wieder von ganz verschiedener Größenordnung. Der Eintritt des ersten Stickstoffatoms in das Aethan schafft eine Kombination, bei der sich mit dem Cyanstickstoff das schwach eurogene Methyl häuft; der Siedepunkt erhöht sich dabei um $165{,}7^0$. Der Eintritt des zweiten Stickstoffatoms erzeugt eine Kombination, bei der sich mit dem Cyanstickstoff nun das stark eurogene Cyan häuft; die Wirkung ist jetzt umgekehrt, und der Siedepunkt steigt überhaupt nicht, sondern fällt um $102{,}3^0$. Häufen sich mit dem Cyanstickstoff die bereits schwächer eurogenen Halogene, so findet wohl noch eine Steigerung statt; sie bleibt aber immer noch um mehr als 100^0 hinter der für die Kombination mit Methyl zurück.

Nicht nur rein chemisch, sondern auch als Häufung schließt sich das Cyan den Säureradikalen an. Das Dimethylcyanamid $(CH_3)_2N \cdot CN$

beweist, daß die Kombination mit dem Eurogen $N(CH_3)_2$ wie in den Säureamiden den Siedepunkt nicht oder nur wenig herabdrückt.

§ 69. **Der Wirkungsgrad der Eurogene.** Um einen Maßstab für die Wirksamkeit der Eurogene zu erlangen, kann man so vorgehen, daß man Verbindungen CCl_3X mit CH_3X vergleicht. Bezeichnet man den Siedepunkt von CH_3X mit $Kp\,(CH_3X)$ und in entsprechender Weise den der anderen Substanzen, so ist der Einfluß E, den X bei seinem Eintritt in CCl_3H ausübt, gemessen durch:

$$E = Kp\,(CCl_3X) - Kp\,(CCl_3H),$$

und der Einfluß E' des Eintritts von X in CH_4 durch:

$$E' = Kp\,(CH_3X) - Kp\,(CH_4).$$

Der Wirkungsgrad W ist dann definiert durch:

$$W = E' - E.$$

Setzt man für die Siedepunkte von Methan und Chloroform die Zahlen -164^0 und 61^0 ein, so kommt:

$$W = 225 + Kp\,(CH_3X) - Kp\,(CCl_3X).$$

Die nach dieser Formel berechneten Wirkungsgrade, deren Werte in die letzte Spalte der nachstehenden Tabelle eingereiht sind, geben ein an-

Eurogen X	Siedepunkt von		Wirkungsgrad
	CH_3X	CCl_3X	
C_2H_5	-45^0	150^0	30
CH_3	-84^0	75^0	66
C_6H_5	111^0	214^0	122
F	-78^0 [1]	25^0	122
Cl	-24^0	77^0	124
Br	5^0	104^0	126
J	43^0	142^0	126
$COCH_3$	56^0	171^0	110
CHO	21^0	98^0	148
$CO_2C_2H_5$	77^0	164^0	138
CO_2H	119^0	195^0	149
COCl	51^0	118^0	158
$CONH_2$	222^0	239^0	208
NO_2	101^0	112^0	214
CN	82^0	84^0	223

[1]) Collie, Soc. 85, 1317 (1904).

schauliches Bild des eurogenen Charakters der Atome und Radikale. Im großen ganzen haben wir dieselben Züge wie beim Molekularvolumen; die Werte steigen vom Aethyl und Methyl zu den Halogenen und Säureresten und erheben sich in der Nitrogruppe und im Cyan zu einem Maximum.

Wählt man als Grundlage für die Rechnung eine solche Häufung, die an Stelle der drei Chloratome viel schwächer eurogene Substituenten enthält, so wird das Bild, weil nun das Molekül nicht mehr genügend im Banne der Eurogenie steht, etwas verschwommen. Dies gilt für die Trimethylhäufung, welche dafür andererseits den nicht zu unterschätzenden Vorteil fast unbegrenzter, von experimentellen Schwierigkeiten kaum eingeengter Variationsmöglichkeit bietet. Die für diese Häufung zu verwendende Formel lautet, wenn man für die Siedepunkte von Methan und Isobutan die Zahlen —164 und —10 einsetzt:

$$W = 154 + Kp(CH_3X) - Kp(C[CH_3]_3X).$$

Eurogen X	Siedepunkt von		Wirkungsgrad
	CH_3X	$C(CH_3)_3X$	
C_2H_5	-45^0	50^0	59
CH_3	-84^0	10^0	60
C_6H_5	111^0	167^0	98
Cl	-24^0	52^0	78
Br	5^0	72^0	87
$COCH_3$	56^0	106^0	104
CHO	21^0	74^0	101
$CO_2C_2H_5$	77^0	119^0	112
CO_2H	119^0	164^0	109
COCl	51^0	105^0	100
$CON(CH_3)_2$	166^0	186^0	134
$CONH_2$	222^0	212^0	164
NH_2	-6^0	44^0	104
OH	65^0	83^0	136
OC_2H_5	11^0	73^0	92
$OCOCH_3$	57^0	96^0	115
NO_2	101^0	127^0	128
CN	82^0	106^0	130
NCS	119^0	140^0	133

In Anbetracht der weniger kräftig ausgebildeten Eurogenie fallen diesmal die Werte von *W* kleiner aus. Nur beim Wert für das Aethyl ist es anders; dieses gewinnt mehr an Gewicht und holt nun das Methyl beinahe ein[1]). Bei den übrigen Eurogenen ist der durch die verschobene Reihenfolge sich kundgebende Wechsel im Einfluß meistens wesentlich geringer.

Den höchsten Wirkungsgrad entfaltet hier die Gruppe $CONH_2$, und auch die sich von ihr ableitende Gruppe $CON(CH_3)_2$ steht noch sehr hoch. Das Cyan und die Nitrogruppe, denen sich der Rest NCS der Senföle beigesellt hat, haben ihre hohe Stellung beibehalten. Hervorzuheben ist der große Wirkungsgrad des Hydroxyls, der gemeinsam mit der außerordentlichen Wirksamkeit der Gruppe $CONH_2$ darauf hinweist, daß zwischen eurogenem Charakter und der Fähigkeit, Assoziation wachzurufen, wohl ein innerer Zusammenhang besteht.

Nach dem entwickelten Rechenverfahren kann man den Wirkungsgrad auch von zweiwertigen Eurogenen ermitteln. Vergleicht man Karbonyl- mit Methylenverbindungen, so bekommt man mit Hilfe der Formel:

$$W = 143 + Kp\,(CH_2X_2) - Kp\,(COX_2)$$

Aufschluß über den Karbonylsauerstoff, wenn man die Variable X_2 durch das Symbol O ersetzt.

Eurogen X oder X_2	Siedepunkt von		Wirkungsgrad
	CH_2X_2	COX_2	
CH_3	-45^0	56^0	42
C_6H_5	260^0	306^0	97
Cl	42^0	8^0	177
Br	98^0	65^0	176
OCH_3	42^0	90^0	95
OC_2H_5	89^0	126^0	106
O	-21^0	-78^0	200

Aus den Werten für OCH_3, OC_2H_5 und O ist zu entnehmen, daß ein doppeltgebundenes Sauerstoffatom sehr intensiv und rund doppelt so stark wie zwei einfach gebundene wirkt.

§ 70. **Der Siedepunkt ungesättigter Verbindungen.** Die Olefine und ihre Derivate gehorchen einer merkwürdig einfachen Regel: *Ungesättigte Verbindungen haben fast den gleichen Siedepunkt wie die ent-*

[1]) Für die Alkyle ist, weil der Einfluß der Molekülgröße unberücksichtigt bleibt, das eingeschlagene Rechenverfahren nicht allgemein anwendbar.

sprechenden gesättigten. Die Unterschiede sind häufig kleiner als die Beobachtungsfehler.

Die Kohlenwasserstoffe befolgen die Regel in zahlreichen Beispielen. In den Anfangsgliedern machen sich noch Gegenströmungen bemerkbar, die im Aethylen den Siedepunkt um 19° herunterdrücken, aber schon im Propylen weit zurückgegangen sind. In den höheren Gliedern pflegen Störungen nur dann aufzutreten, wenn das Kohlenstoffskelett verzweigt ist, insbesondere wenn es sich in Methyle ausgabelt. Ist das Zentrum der Methylhäufung ein C-Atom der Doppelbindung, so siedet das Olefin höher als das entsprechende gleichgebaute Paraffin; rückt hingegen das Zentrum um ein C-Atom von der Doppelbindung ab, so hat umgekehrt das Paraffin den höheren Siedepunkt. Das Tetramethyl-äthylen $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$, das um 15° zu hoch siedet, ist ein Beispiel für den ersten Fall; das Tertiärbutyl-äthylen $(CH_3)_3C \cdot CH:CH_2$, das um 9° zu nieder siedet, ist ein solches für den zweiten. Im Dimethyl-isopropyl-äthylen $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3)_2$ treffen beide Fälle zusammen und gleichen sich gegenseitig soweit aus, daß nun Olefin und Paraffin wieder gleich sieden. Die erste Zahlenspalte der nachstehenden Tabellen enthält die Siedepunkte der ungesättigten, die zweite die der zugehörigen gleichgebauten gesättigten Verbindungen und die dritte die Differenz dieser beiden Zahlen.

Unverzweigte Olefine	Ungesättigt	Gesättigt	Δ	Verzweigte Olefine	Ungesättigt	Gesättigt	Δ
$CH_2:CH_2$	−103°	−84°	−19	$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ [1]	2°	0°	2
$CH_3 \cdot CH:CH_2$	−50°	−45°	−5	$(CH_3)_2C:CH \cdot CH_3$	37°	28°	9
$C_2H_5 \cdot CH:CH_2$	−5°	0°	−5	$(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$	73°	58°	15
$C_4H_9 \cdot CH:CH_2$	64°	69°	−5	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$	−5°	0°	5
$C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$	36°	36°	0	$(CH_3)_2CH \cdot CH:CH_2$	21°	28°	−7
$C_3H_7 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$	96°	98°	−2	$(CH_3)_3C \cdot CH:CH_2$	41°	50°	−9
$C_6H_{13} \cdot CH:CH \cdot CH_3$	150°	150°	0	$(CH_3)_2CH \cdot CH:C(CH_3)_2$	83°	84°	1

Bei Kohlenwasserstoffen scheint Endstellung der Doppelbindung etwas zu erniedrigen, und hierauf beruht möglicherweise die stärkere Abweichung des Aethylens, in dem diese Ursache zweifach wirken kann. Bei anderen ungesättigten Verbindungen sind zuverlässige Anzeichen eines solchen Einflusses nicht zu bemerken; beispielsweise verhalten sich die Allyl- nicht anders als die Crotylderivate. Eigentümliche Beziehungen treten an Halogenverbindungen zutage. Nur dann, wenn das Halogen **nicht** an einem C-Atom der Doppelbindung haftet, liegt der Siedepunkt der un-

[1]) Die cis-Verbindung siedet bei 1°—1,5°, die trans-Verbindung bei 2,5°.

gesättigten Substanz bei dem der gesättigten; anderenfalls liegt er ganz erheblich tiefer[1]). So siedet z. B. das Tetrachloräthylen um 25° niedriger als das Tetrachloräthan.

Allyl- und Crotylverbindungen	Ungesättigt	Gesättigt	Δ
$CH_2 : CH \cdot CH_2OH$	97°	97°	0
$CH_2 : CH \cdot CH_2OC_2H_5$	63°	64°	− 1
$CH_2 : CH \cdot CH_2NH_2$	50°	53°	− 3
$CH_2 : CH \cdot CH_2NCS$	151°	153°	− 2
$CH_2 : CH \cdot CH_2CN$	118°	119°	− 1
$CH_2 : CH \cdot CH_2CH_2OC_2H_5$	90°	91°	− 1
$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2Cl$	77°	78°	− 1
$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$	117°	117°	0
$CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(OH)CH_3$	122°	119°	+ 3

Ungesättigte Halogenide	Ungesättigt	Gesättigt	Δ
$CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$	46°	46°	0
$CH_2 : CCl \cdot CH_3$	23°	37°	− 14
$CHCl : CH \cdot CH_3$, cis	36°	46°	− 10
$CHCl : CH \cdot CH_3$, trans	33°	46°	− 13
$CHCl : CHCl$, cis	48°	84°	− 36
$CHCl : CHCl$, trans	60°	84°	− 24
$CHCl : CCl_2$	87°	114°	− 27
$CCl_2 : CCl_2$	121°	146°	− 25
$CH_2 : CHBr$	16°	38°	− 22
$CH_2 : CH . CH_2Br$	71°	71°	0

Ein ähnlicher, aber gerade entgegengesetzter Einfluß geht vom Karbonyl aus. Aldehyde und Ketone, Säuren und Ester, deren Karbonyl unmittelbar an der Aethylenbindung haftet und somit ihr konjugiert ist, sieden zu hoch. Rückt das Karbonyl ab, dann wird sofort wieder die allgemeine Regel befolgt. Als Beispiel seien die Hexensäuren genannt, von welchen das $\alpha\beta$-Isomere, also dasjenige, in welchem die Konjugation besteht, um 11° zu hoch siedet, während die übrigen sich normal verhalten. Merkwürdigerweise machen die einfachsten ungesättigten Karbonylverbindungen von dieser speziellen Regel, die sich sonst gut bestätigt, eine Ausnahme. Die Acrylsäure, deren Ester und Chlorid, und auch das Acrolein zeigen die Erhöhung nicht und lassen Zweifel aufsteigen, ob die Gegenwart eines konjugierten Systems tatsächlich ein ausschlaggebender Faktor ist. Der Umstand, daß der Aethylester der Fumarsäure richtig, dagegen der der Maleinsäure wieder zu hoch siedet, legt nahe, an sterische Einflüsse zu denken.

Dafür, daß dennoch die Konjugation die wahre Ursache der zu hohen Werte ist, sprechen andererseits die Kohlenwasserstoffe mit mehreren Doppelbindungen. Ob verzweigt oder nicht, die meisten Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Aethylenbindungen sieden höher als die entsprechenden Paraffine. Allerdings sieden auch Substanzen mit kumulierten Doppelbindungen, wie etwa das Allen, zu hoch, und da die Abweichungen sogar

[1]) Regel von Sobaneff, Ж. 12, 48 (1880); B. 13, 2382 (1880).

Ungesättigte Karbonylverbindungen		Ungesättigt	Gesättigt	Δ
Acrolein	$CH_2 : CH \cdot CHO$	50°	49°	1
Crotonaldehyd . . .	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$	103°	74°	29
Aethylidenaceton . .	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$	122°	102°	20
Mesityloxyd	$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH_3$	131°	116°	15
Allylaceton	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	129°	127°	2
Acrylsäure	$CH_2 : CH \cdot CO_2H$	140°	140°	0
Acrylsäureäthylester .	$CH_2 : CH \cdot CO_2C_2H_5$	102°	99°	3
Acrylsäurechlorid . .	$CH_2 : CH \cdot COCl$	76°	78°	− 2
Crotonsäureäthylester	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$	138°	121°	17
Crotonsäurechlorid. .	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot COCl$	119	101°	18
αβ-Hexensäure . . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$	217°	206°	11
βγ-Hexensäure . . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	208°	206°	2
γδ-Hexensäure . . .	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	207°	206°	1
δε-Hexensäure . . .	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	203°	206°	− 3
Fumarsäureäthylester	$C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$	219°	218°	1
Maleïnsäureäthylester	$C_2H_5O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$	223°	218°	5

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe		Ungesättigt	Gesättigt	Δ
Diallyl	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	59°	69°	− 10
Hexadien-2,4	$CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$	78°	69°	9
Hexatrien-1,3,5	$CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$	79°	69°	10
Butadien-1,3	$CH_2 : CH \cdot CH : CH_2$	− 1°	0°	− 1
Piperylen	$CH_2 : CH \cdot CH : CH \cdot CH_3$	41°	36°	5
Isopren	$CH_2 : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$	34°	28°	6
Diisopropenyl.	$CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$	70°	58°	12
2,4-Dimethylpentadien-1,3	$CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : C(CH_3)_2$	93°	84°	9
Allen.	$CH_2 : C : CH_2$	− 32°	− 45°	13
s-Dimethylallen	$CH_3 \cdot CH : C : CH \cdot CH_3$	50°	36°	14
n-Dimethylallen	$(CH_3)_2C : C : CH_2$	41°	28°	13
Trimethylallen	$(CH_3)_2C : C : CH \cdot CH_3$	78°	62°	16

noch größer werden, so erheben sich neue Zweifel an dem besonderen Einfluß der Konjugation. Wahrscheinlich spielen in alle diese Fragen Störungen durch Polymerisation herein, und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei vielen ungesättigten Verbindungen der wahre Siedepunkt niederer als der beobachtete liegt.

Das Diallyl, dessen Doppelbindungen endständig und einander nicht konjugiert sind, zeigt einen zu tiefen Siedepunkt, und auch das Butadien, obgleich in ihm die Konjugation sich bereits ausgebildet hat, weist noch keine Siedepunktserhöhung auf. In sämtlichen übrigen Beispielen der vorstehenden Tabelle ist die Erhöhung deutlich vorhanden.

Wie das Aethylen selbst sieden auch einige seiner einfachsten Derivate zu tief. Dem weiter oben aufgezählten Vinylbromid reihen sich das Nitro- und das Cyanäthylen an, bei denen die Erniedrigung von gleicher Größenordnung ist.

Ungesättigte Nitro- und Cyanverbindungen		Ungesättigt	Gesättigt	Δ
Nitroäthylen[1]	$CH_2 : CH \cdot NO_2$	99°	114°	− 15
Nitroallyl[2]	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NO_2$	128°	131°	− 3
Cyanäthylen[3]	$CH_2 : CH . CN$	78°	97°	− 19
β-Aethylacrylsäurenitril[4] .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CN$	140°	141°	− 1
Allylacetonitril[4]	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	140°	141°	− 1

Ob wie bei den Halogenderivaten die unmittelbare Ankettung des Substituenten an die Doppelbindung den Ausschlag gibt, scheint aber fraglich, denn die Homologen des Cyanäthylens verhalten sich wieder normal.

Zum Unterschied von der zweifachen bewirkt die dreifache Bindung in der Regel eine ganz beträchtliche Steigerung des Siedepunkts, so daß *meistens die Verbindungen der Acetylenreihe höher sieden als die der Aethylen- und Aethanreihe.* Im Anfangsglied, im Acetylen selbst, haben sich diese Verhältnisse noch nicht klar ausgebildet; es siedet wohl höher als das Aethylen, aber nicht höher als das Aethan. In den Homologen treten diese störenden Einflüsse zurück.

---

[1]) Wieland und Sakellarios, B. **52**, 898 (1919). Der genauere Siedepunkt ist 98,5°.

[2]) L. Henry, C. **1898**, I, 192, gibt den Siedepunkt zu 125—130°. Die oben angeschriebene Zahl ist der Mittelwert.

[3]) L. Henry, C. **1898**, II, 662.

[4]) L. Henry und Aschmann, C. **1898**, II, 663.

Acetylenderivate		Ungesättigt	Gesättigt	Δ
Acetylen	$CH \vdots CH$	– 84°	– 84°	0
Methylacetylen	$CH_3 \cdot C \vdots CH$	– 24°	– 45°	21
Aethylacetylen	$C_2H_5 \cdot C \vdots CH$	18°	0°	18
Crotonylen	$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CH_3$	27°	0°	27
Propylacetylen	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \vdots CH$	49°	36°	13
Propargylchlorid	$CH \vdots C \cdot CH_2Cl$	65°	46°	19
Propargylalkohol	$CH \vdots C \cdot CH_2OH$	115°	97°	18
Methylpropargyläther	$CH \vdots C \cdot CH_2OCH_3$	62°	39°	23
Essigsäurepropargylester	$CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot O \cdot COCH_3$	125°	101°	24
Propiolsäureäthylester	$CH \vdots C \cdot CO_2C_2H_5$	119°	99°	20
Propargylkarbinolmethyläther	$CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	87°	70°	17
Propargylaceton	$CH \vdots C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	149°	127°	22
Tetrolsäure	$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2H$	203°	163°	40
Tetrolsäureäthylester	$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot CO_2C_2H_5$	164°	121°	43
1,4-Dimethoxybutin-2	$CH_3O \cdot CH_2 \cdot C \vdots C \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	158°	134°	24
Dimethyldiacetylen	$CH_3 \cdot C \vdots C \cdot C \vdots C \cdot CH_3$	130°	69°	61

Wenn auch die Acetylenderivate sich im allgemeinen der Regel glänzend fügen, so sind trotzdem verschiedene Ausnahmen bekannt, von denen manche vielleicht nur auf Irrtümern der Konstitutionsbestimmung beruhen. Hervorstechende Ausnahmen sind die Cyanderivate des Acetylens und das Propiolsäureamid; auch Kohlenwasserstoffe können sich widerspenstig verhalten.

Acetylenderivate		Ungesättigt	Gesättigt	Δ
Kohlenstoffsubnitrid[1]	$NC \cdot C \vdots C \cdot CN$	76°	266°	– 190
Cyanacetylen[1]	$HC \vdots C \cdot CN$	43°	97°	– 54
Propiolsäureamid[1]	$HC \vdots C \cdot CONH_2$	102°	213°	– 111
Tertiärbutylacetylen[2]	$HC \vdots C \cdot C(CH_3)_3$	39°	50°	– 11

§ 71. **Der Siedepunkt zyklischer Verbindungen.** Ringschließung, die unter Wegnahme von Wasserstoff erfolgt, pflegt den Siedepunkt zu

[1]) Moureu und Bongrand, C. r. **150**, 225 (1910); **151**, 946 (1911).
[2]) Faworsky, J. pr. **37**, 393 (1888).

erhöhen. Die Aenderungen bewegen sich in mäßigen Grenzen und überschreiten kaum 30°. So steigt beim Uebergang vom Methylpropylketon zum Zyklopentanon der Siedepunkt von 102 auf 130° und bei dem vom Methylbutylketon zum Zyklohexanon von 127 auf 156°, also um 28—29°. Gewöhnlich sind die Aenderungen kleiner und bleiben oft noch unter 20°. Der Ringschluß des Methylbutyläthers zum Pentamethylenoxyd erhöht den Siedepunkt von 71 auf 88° und der des Methylbutylamins zum Piperidin von 91 auf 106°[1]).

Bei den Zykloparaffinen hängt der Einfluß, den der Ringschluß auf den Siedepunkt hat, von der Anzahl der Ringglieder ab. Er ist bis hinauf zum Zyklohexan verhältnismäßig klein und wenig schwankend; er steigt dann rasch auf ein etwa doppelt so großes Maximum, das er im Zyklooctan erreicht. Die Zahlen der nachstehenden Tabelle bedeuten Siedepunkt des Zykloparaffins, Siedepunkt des entsprechenden offenen Paraffins und die den Einfluß des Ringschlusses messende Differenz Δ derselben.

Zykloparaffine[1])		zyklisch	offen	Δ
Zyklopropan . . .	$(CH_2)_3$	−35°	−45°	10
Zyklobutan . . .	$(CH_2)_4$	12°	0°	12
Zyklopentan . . .	$(CH_2)_5$	49°	36°	13
Zyklohexan . . .	$(CH_2)_6$	81°	69°	12
Zykloheptan . . .	$(CH_2)_7$	118°	98°	20
Zyklooctan . . .	$(CH_2)_8$	150°	126°	24
Zyklonoan	$(CH_2)_9$	171°	150°	21

Das Bild ist ganz anders als beim Molekularvolumen. Der Einfluß des Ringschlusses ist bis hinauf zum Zyklooctan vielleicht noch einigermaßen entsprechend beschaffen; während er dort abnimmt, nimmt er hier zu. Aber das plötzliche Wiederemporschnellen, das beim Molekularvolumen das Weiterschreiten zum Zyklononan begleitet, hat hier kein Gegenspiel; der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs müßte sonst um etwa 10° niedriger gelegen sein.

Der Uebergang von der Zyklohexan- in die Benzolreihe ist mit einer Aenderung des Siedepunkts verknüpft, die fast überall mit voller Schärfe hervortritt; nur bei den Stammsubstanzen selbst wird sie so gering, daß man an ihr zweifeln kann. Zyklohexan siedet bei 80,7°[2]) und Benzol bei 80,2°. Das als Zwischenglied aufzufassende Zyklohexen

[1]) Literatur in § 37, S. 90.

[2]) Jäger, Z. a. Ch. **101**, 109 (1917).

C_6H_{10} siedet etwas höher, nämlich bei 83—83,5° [1]); der Einbau zweier weiterer Doppelbindungen, der das Benzol und damit den aromatischen Charakter erzeugt, drückt den Siedepunkt wieder etwas herunter. Bei den Derivaten hat in der Regel der Vertreter der Benzolreihe den höheren Siedepunkt. Eine Ausnahme machen Halogenderivate mit kernständigem Halogen.

Substituent	Siedepunkt des		Δ
	Zyklohexanderivats	Benzolderivats	
CH_3	100°	110°	10
C_2H_5	130°	136°	6
CN	185°	191°	6
CO_2H	233°	249°	16
COCl	184°	198°	14
$CO_2C_2H_5$	197°	213°	16
$CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	212°	227°	15
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	231°	247°	16
NO_2	202°	211°	9
OCH_3	136°	154°	18
OH	161°	182°	21
NH_2	134°	184°	50
$NH(CH_3)$	145°	196°	41
$N(CH_3)_2$	159°	193°	34
$N(C_2H_5)_2$	191°	217°	26
$CH_2 \cdot NH_2$	165°	183°	18
Cl	142°	132°	10
Br	163°	156°	— 7
CH_2Cl	166°	179°	+ 13

Eine höchst auffällige Anomalie tritt bei den aromatischen Aminen zutage. Die Differenz Δ ist bei ihnen größer und beim Anilin sogar mehr als dreimal größer als sonst. Ebenso wie ihr Molekularvolumen zu klein, ist ihr Siedepunkt zu hoch. Das Anilin siedet, wie der Vergleich mit Zyklohexylamin und den sonstigen Werten von Δ lehrt, mindestens um 30° zu hoch, und seine Alkylierungsprodukte und Homologen verhalten sich mehr oder weniger ähnlich. Die Ursache der Anomalie ist die un-

[1]) v. Auwers, Hinterseber und Treppmann, A. 410, 263 (1915).

mittelbare Ankettung der Aminogruppe an den Benzolkern; schiebt sich CH_2 dazwischen, so hört die Störung auf, denn das Benzylamin ergibt für Δ einen Wert, der nicht mehr aus dem Rahmen der übrigen herausfällt.

Das anomale Verhalten der Aniline äußert sich noch auf andere Weise. *Einander entsprechende aromatische Amine und Oxyverbindungen haben häufig nahezu gleiche Siedepunkte*[1]). Anilin siedet bei 184° und Phenol bei 182°, und ähnliches zeigt sich beim Vergleich der Toluidine mit den Kresolen oder der Xylidine mit den Xylenolen. Diese Regelmäßigkeit hat keinerlei Analogon in der aliphatischen Reihe, denn in dieser siedet das Amin erheblich tiefer als die Oxyverbindung. Zyklohexylamin siedet um 27° niedriger als Zyklohexanol, und ebenso ist es bei den offenen Hexylverbindungen; Hexylamin siedet bei 130° und Hexylalkohol bei 157°. Diesen Substanzen schließen sich auch die fettaromatischen Verbindungen an; Benzylamin siedet bei 165° und Benzylalkohol bei 205°. Diese Tatsachen beweisen in voller Strenge, daß die Aminogruppe, wenn sie sich unmittelbar an einen Benzolkern heftet, neue und besondere Verhältnisse schafft[2]).

§ 72. **Der Siedepunkt isomerer Benzolderivate.** Isomere Homologe des Benzols zeigen je nach dem Ort, der Anzahl und der Verzweigung der Seitenketten verschiedene Siedepunkte. Eine gewisse Mittellage nimmt das Isomere mit nur einer einzigen unverzweigten Seitenkette ein. Vergabelt sich die Seitenkette in Methyle, so fällt der Siedepunkt ab. Wird sie dagegen in lauter einzelne, unmittelbar am Benzolkern haftende Methyle aufgeteilt, so steigt der Siedepunkt und liegt in dem Isomeren am höchsten, wo die Methyle alle einander benachbart sind. Diese Regel bewährt sich schon am Aethylbenzol, kommt aber in ihrem vollen Umfang erst in den höheren Homologen zum Ausdruck.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}	Kp.	Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$	Kp.
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	158°	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	180°
$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$	153°	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$	175°
$C_6H_3(CH_3)_3$ 1,3,5	164°	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	171°
$C_6H_3(CH_3)_3$ 1,2,4	168°	$C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$	168°
$C_6H_3(CH_3)_3$ 1,2,3	175°	$C_6H_2(CH_3)_4$ 1,2,4,5	194°
		$C_6H_2(CH_3)_4$ 1,2,3,5	196°
		$C_6H_2(CH_3)_4$ 1,2,3,4	204°

[1]) Marckwald, Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, 3. S. 558 (1898).

[2]) Ueber Anomalien bei ortho-substituierten Alkylanilinen, siehe: Friedländer M. 19, 627 (1899).

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$	Kp.	Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$	Kp.
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	201°	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	220
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	193°	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	214
$C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	190°	$C_6(CH_3)_6$	264
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$	186°		
$C_6H(CH_3)_5$	230°		

Die Differenzen sind ganz beträchtlich und belaufen sich z. B. bei den Kohlenwasserstoffen $C_{11}H_{16}$ im Maximum auf 44°.

Wenn sie auch völlige Klarheit missen lassen, so können die Kohlenwasserstoffe doch nicht verleugnen, daß sie im Zeichen der Eurogenie stehen. Ebenso ist es bei den Substitutionsprodukten. In der Seitenkette substituierte Produkte sieden im allgemeinen so hoch oder höher als im Kern substituierte[1]), aber nur solange, als keine stark eurogen wirksame Häufungen sich ausgebildet haben.

Monochlorderivate des Toluols	Kp.	Trichlorderivate des Toluols	Kp.
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	179°	$C_6H_5 \cdot CCl_3$	213°
$C_6H_4Cl(CH_3)$ 1,2	159°	$C_6H_2Cl_3(CH_3)$ 2,4,5	231°
$C_6H_4Cl(CH_3)$ 1,3	162°	$C_6H_2Cl_3(CH_3)$ 2,3,4	233°
$C_6H_4Cl(CH_3)$ 1,4	162°	$C_6H_2Cl_3(CH_3)$ 3,4,5	247°

Ohne Häufung	Kp.	Mit Häufung	Kp.
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	232°	$C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CN$	224°
$C_6H_4(CN)(CH_3)$ 1,2	204°	$C_6H_4(CN)(CHCl_2)$ 1,2	260°
$C_6H_4(CN)(CH_3)$ 1,3	209°	$C_6H_4(CN)(CHCl_2)$ 1,3	273°
$C_6H_4(CN)(CH_3)$ 1,4	218°	$C_6H_4(CN)(CHCl_2)$ 1,4	274°
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$	174°	$C_6H_5 \cdot CO \cdot OCH_3$	199°
$C_6H_4(OCH_3)(CH_3)$ 1,2	171°	$C_6H_4(OCH_3)(CHO)$ 1,2	244°
$C_6H_4(OCH_3)(CH_3)$ 1,3	177°	$C_6H_4(OCH_3)(CHO)$ 1,3	230°
$C_6H_4(OCH_3)(CH_3)$ 1,4	175°	$C_6H_4(OCH_3)(CHO)$ 1,4	248°

[1]) Infolge des im vorangehenden Paragraphen dargelegten anomalen Verhaltens der Aminogruppe folgen die Homologen des Anilins dieser Regel nicht.

Eine solche Häufung ist im Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$ vorhanden, aber noch nicht im Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, und damit ist das gegensätzliche Verhalten der Mono- und Trichlorderivate des Toluols leicht verständlich. Weitere Beispiele enthält die vorangehende Tabelle, deren Ueberschriften „ohne“ und „mit Häufung“ sich auf die Seitenkette der nicht im Kern substituierten Isomeren beziehen.

Feinere Einzelheiten, insbesondere solche, welche die im Kern substituierten Isomeren betreffen, lassen sich vorläufig nicht ableiten. Die Siedepunkte sind in der Mehrzahl der Fälle nicht genau genug ermittelt und liegen oft so nahe beieinander, daß man nicht mit Sicherheit entscheiden kann, welches von den Isomeren höher siedet.

§ 73. **Der Siedepunkt organischer Siliziumverbindungen.** Wie das Molekularvolumen, so verrät auch der Siedepunkt, daß das Siliziumatom ähnlich dem Kohlenstoffatom als Sitz von Häufungserscheinungen zu funktionieren vermag. Folgende Beispiele isomerer Siliziumalkyle zeigen, daß mit zunehmender Häufung von Methyl am Silizium der Siedepunkt sinkt.

Siliziumalkyle SiC_6H_{16} und SiC_7H_{18} [1])	Kp.	Siliziumalkyle SiC_8H_{20} [1])	Kp.
$(C_2H_5)_2Si(CH_3)_2$	95,8°	$(C_2H_5)_4Si$	153,0°
$(C_3H_7)Si(CH_3)_3$	89,5°	$(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)Si(CH_3)_2$	138,0°
$(C_2H_5)(C_3H_7)Si(CH_3)_2$	121,0°	$(i\text{-}C_5H_{11})Si(CH_3)_3$	131,5°
$(C_4H_9)Si(CH_3)_3$	115,1°		

Weitere Einblicke gewinnt man, wenn man den Siliziumverbindungen die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen gegenüberstellt. Abgesehen von extremen Fällen haben die ersteren meistens einen etwas höheren Siedepunkt als die letzteren. Tabelle auf Seite 176.

Aus den Differenzen Δ der Siedepunkte geht hervor, daß Methyl und Aethyl, die an Häufungen teilnehmen, in der Siliziumreihe den Siedepunkt weniger stark herabdrücken als in der Kohlenstoffreihe. Die Halogene verhalten sich umgekehrt und wirken in der Siliziumreihe sehr viel stärker[2]). — Der Kieselsäureester $SiO(OC_2H_5)_2$ ergibt für Δ einen so ungeheuren Wert, daß er aus dem Bilde gründlich herausfällt. Die Ursache dürfte in der Gruppe SiO liegen, die einen ganz anderen Charakter wie das Karbonyl CO hat und ganz allgemein die Flüchtigkeit untergräbt. Diese Ursache wirkt im Kieselsäureanhydrid SiO_2 zweimal und schafft

[1]) Bygden, B. 44, 2640 (1911); 45, 707 (1912).

[2]) Ueber Methyl- und Chlorderivate des Monosilans, bei denen noch am Silizium Wasserstoff sitzt, siehe: Stock und Somieski, B. 52, 695 (1919).

Siliziumverbindungen	Kp. der Verbindung des Siliziums	Kp. der Verbindung des Kohlenstoffs	Δ
$Si(CH_3)_4$	26,5°	9,5°	17
$(C_2H_5)Si(CH_3)_3$	63°	50°	13
$(i\text{-}C_5H_{11})Si(CH_3)_3$	132°	126° [1]	6
$(C_6H_5)Si(CH_3)_3$	172°	168°	4
$(C_6H_5CH_2)Si(CH_3)_3$	191°	186°	5
$(C_2H_5O)_3Si(CH_3)$	149°	142°	7
$(C_2H_5O)_4Si$	165°	159°	6
$(C_3H_7O)_4Si$	226°	224°	2
$(C_2H_5O)_2SiO$	360°	126°	234
$(C_6H_5)SiCl_3$	197°	213°	- 13
$SiCl_4$	57°	77°	- 20
$SiCl_3Br$	80°	104°	- 24
$(CH_3)_3Si \cdot Si(CH_3)_3$	113°	106°	7
$Cl_3Si \cdot SiCl_3$	147°	185°	- 38

einen gewaltigen Gegensatz gegenüber der entsprechenden Kohlenstoffverbindung. Während das Kohlendioxyd schon bei sehr niederen Temperaturen ein Gas ist, verdampft das Kieselsäureanhydrid erst bei extrem hohen Hitzegraden.

§ 74. **Die Verdampfungswärme.** Die Beziehungen zwischen Verdampfungswärme und chemischer Konstitution[2]) laufen in zahlreichen Fällen einfach auf Siedepunktsregelmäßigkeiten hinaus. Dieser Zusammenhang findet einen klaren Ausdruck in der Regel von Trouton, nach welcher die molekulare Verdampfungswärme, d. h. das Produkt $M \cdot L$ aus Molekulargewicht M und Verdampfungswärme L, der absoluten Siedetemperatur T proportional ist. L bezieht sich auf 1 Gramm Substanz und auf die Siedetemperatur beim Druck von 1 Atmosphäre. Die Regel, welche

$$\frac{M \cdot L}{T} = K$$

lautet, verlangt für K keine völlige Konstanz, sondern nur Werte, die zwischen 20 und 22 und im Mittel bei etwa 20,7 liegen.

Substanzen mit sehr niedrigem Siedepunkt fügen sich der Regel

[1]) Kishner, ж. **45**, 957 (1913). C. **1913**, II, 2131.

[2]) Solche Beziehungen hat Brown, Soc. **83**, 987 (1903), für Alkohole, Säuren und Ester abgeleitet.

Nicht oder schwach assoziierte Substanzen		Kp.	L	K
Hexan	C_6H_{14}	68°	79,3 cal.	19,8
Octan	C_8H_{18}	125°	70,9 „	20,3
Zyklohexan	C_6H_{12}	80,9°	85,4 „	20,3
Benzol	C_6H_6	80,0°	93,9 „	20,8
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	110,2°	86,2 „	20,7
Naphthalin	$C_{10}H_8$	218°	75,4 „	19,6
Chloroform	$CHCl_3$	61°	58,4 „	20,8
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	76,4°	46,4 „	20,4
Methyljodid	CH_3J	43,5°	45,9 „	20,0
Aethyljodid	C_2H_5J	72.4°	46,0 „	20,3
Chlorzyklohexan	$C_6H_{11}Cl$	142°	74,9 „	21,4
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	131,6°	75,9 „	21.1
Brombenzol	C_6H_5Br	156,0°	57,9 „	21,2
Jodbenzol	C_6H_5J	187,5°	45,4 „	20,1
Aether	$(C_2H_5)_2O$	34,5°	84,5 „	20,3
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	153,9°	81,39 „	20,6
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	75,5°	83,1 „	21,0
Isobuttersäureisobutylester	$(CH_3)_2CHCO_2CH_2CH(CH_3)_2$	148,6°	59,95 „	20,4
Chloral	CCl_3CHO	97,0°	54,1 „	21,6
Benzaldehyd	C_6H_5CHO	177°	89,2 „	20,9
Schwefelkohlenstoff	CS_2	46°	83,8 „	20,0
Diäthylamin	$NH(C_2H_5)_2$	56°	91,0 „	20,2
Anilin	$C_6H_5NH_2$	183°	104,3 „	21,2
Dimethylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	192,5°	80,97 „	21,0
Pyridin	C_5H_5N	115,5°	101,4 „	20,1
Piperidin	$C_5H_{10}NH$	105,8°	88,9 „	20,0

nicht; so ergibt der Wasserstoff für K die Zahl 12,2. Methan weicht schon beträchtlich weniger ab und liefert die Zahl 18,5. K hängt selbst wieder von der Siedetemperatur ab, und nach Nernst[1]) schmiegt sich die erweiterte Gleichung:

$$\frac{M \cdot L}{T} = 9{,}5 \log T - 0{,}007\, T$$

[1]) Theoretische Chemie, S. 329 (1907).

bedeutend besser der Beobachtung an. Cederberg[1]) wendet gegen dieselbe ein, daß nach Kurbatow[2]) die Troutonsche Konstante K in homologen Reihen einen Maximalwert für Verbindungen mit den Siedepunkten 100—125° erreicht und beim Entfernen von diesem Punkt nach beiden Seiten abnimmt. Diesem Verhalten wird auch die erweiterte Gleichung, die dazuhin keine von der Natur der Substanz abhängige Konstante enthält, nicht gerecht. Cederberg entwickelt eine neue Formel, nach welcher K aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck berechenbar ist.

Scheidet man Substanzen mit entlegenen Siedepunkten aus, so wird die Troutonsche Regel in zahlreichen Beispielen sehr gut erfüllt. Die vorangehenden Angaben sind den Zusammenstellungen Waldens[3]) und den Untersuchungen von Nagornow und Rotinjanz[4]) entnommen.

Stoffe, bei welchen eine starke Assoziation anzunehmen ist, befolgen die Troutonsche Regel nicht. Sehr große Abweichungen zeigen alle Klassen von Hydroxylverbindungen, so die Säuren, Alkohole, Phenole und Glykole.

Assoziierte Substanzen		Kp.	L	K
Ameisensäure	HCO_2H	101°	120,4 cal.	14,8
Essigsäure	CH_3CO_2H	118°	97,05 „	14,88
Methylalkohol	CH_3OH	65,8°	262,2 „	24,67
Aethylalkohol	C_2H_5OH	78.1°	216,4 „	28,8
Zyklohexanol	$C_6H_{11}OH$	161,1°	108,1 „	24,9
Phenol	C_6H_5OH	184°	137 „	28,2
Glykol	$C_2H_4(OH)_2$	197,4°	194,5 „	25,64
Aceton	CH_3COCH_3	56,6°	125,3 „	22,2
Nitromethan	CH_3NO_2	101,5°	114,8 „	18,4
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	114°	92,0 „	17,4
Acetonitril	CH_3CN	81,5°	172,1 „	17,74
Propionitril	C_2H_5CN	97,2°	134,4 „	19,97
Butyronitril	C_3H_7CN	117°	114,9 „	20,33

[1]) Ph. Ch. 77, 506 (1911).

[2]) Ж. 40, 1493 (1909).

[3]) Ph. Ch. 65, 262, 266 (1909). Auch die Angaben über die Siedepunkte sind dieser Zusammenstellung entnommen.

[4]) Ph. Ch. 77, 705 (1911).

Ein Blick auf diese und die vorangehende Tabelle lehrt, daß es vorwiegend die sehr starken Eurogene OH, NO_2 und CN sind, welche Abweichungen hervorrufen.

§ 75. **Formulierung der Beziehungen zwischen Siedepunkt und Molekularvolumen.** Zwischen Verdampfungswärme einer Flüssigkeit und dem Molekularvolumen beim Siedepunkt besteht nach Tyrer[1]) die empirische Beziehung:

$$L \cdot M = K \cdot \sqrt[3]{V_M},$$

in welcher die Konstante K den Wert 1583 hat. Die Formel gilt hauptsächlich für Fettsäureester, Halogenide, aromatische Kohlenwasserstoffe und Keton; dagegen versagt sie bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Aethern und insbesondere bei assoziierten Flüssigkeiten.

Die Kombination dieser Beziehung mit der Regel von Trouton ergibt die neue Formel:

$$T = K_1 \cdot \sqrt[3]{V_M},$$

deren Konstante K_1 nach Tyrer in der Nähe von 70 und 80 liegt. Ihr Wert ist bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Aethern gleich 68, bei aliphatischen Chloriden und Aminen gleich 70, bei aliphatischen Estern und Bromiden gleich 74, bei aliphatischen Jodiden und aromatischen Kohlenwasserstoffen gleich 79 und bei aromatischen Aethern gleich 83.

Diese Formel könnte berufen erscheinen, die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Molekularvolumen mathematisch zu erfassen. In einfachen Fällen ist die Konstanz von K_1 einigermaßen genügend gewahrt, aber da, wo Häufungserscheinungen hinzukommen, können größere Schwankungen auftreten. Als Beleg mögen folgende Zahlen dienen[2]).

Fettsäureester und Bromide	T	V_M	K_1
Ameisensäureäthylester . .	327,3	84,7	74,53
Essigsäuremethylester . . .	330,1	83.7	75,47
Essigsäureäthylester . . .	350,1	106,0	73,98
Essigsäureamylester. . . .	402,6	173,8	75,4
Essigsäureisoamylester . . .	409	174	73,2
Methylbromid	286	58,2	73,8
Aethylbromid	312,7	77,7	73,0
Propylbromid	344	97,2	74,8
Isopropylbromid	333	97,2	71,9

[1]) Phil. Mag. [6] **20**, 522 (1910).

[2]) Aus den Angaben Tyrers herausgesucht.

Chloride	T	V_M	K_1
Aethylchlorid	285,2	71,2	68,8
Propylchlorid	319,2	91,4	70,9
Isopropylchlorid	309,5	93,6	68,2
Chloroform	334,1	84,5	76,1
Tetrachlorkohlenstoff . . .	349,7	103,7	74,3

Dieses Ergebnis läßt sich voraussehen, denn die Formel verlangt, daß Siedepunkt und Molekularvolumen sich beide in gleicher Richtung verschieben. Bei den Häufungserscheinungen ist es aber gerade entgegengesetzt. Einer Vergrößerung des Molekularvolumens entspricht eine Erniedrigung des Siedepunkts, und daher wird die Formel um so unzulänglicher, je kräftiger die Eurogenie ausgebildet ist.

Die spezifische Wärme.

§ 76. **Die spezifische Wärme und die Molekularwärme.** Wird Stoffen, die sich nicht gerade im Schmelz- oder im Siedepunkt oder in einem Umwandlungspunkt befinden, Wärme zugeführt, so erhöht sich ihre Temperatur. Die Erhöhung fällt umso größer aus, je kleiner die Wärmekapazität oder spezifische Wärme des Stoffes ist. Man versteht darunter diejenige Wärmemenge, die von 1 Gramm des Stoffes aufgenommen werden muß, damit eine Temperatursteigerung von 1° eintritt. Die Molekularwärme ist die entsprechende Wärmemenge für 1 Gramm-Molekül des Stoffes und wird durch Multiplikation der spezifischen Wärme mit dem Molekulargewicht erhalten. Das Maß für die Molekularwärme ist also die Kalorie.

Die spezifische und damit auch die Molekularwärme hängen von der Temperatur ab. Betrachtungen über den Einfluß der Konstitution erfordern daher Festlegung einer Vergleichstemperatur, außerdem aber noch des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Wärmeaufnahme stattfindet. Dieses Intervall ist aus experimentellen Gründen nicht gleich 1°, sondern im Interesse gesteigerter Genauigkeit sehr viel größer, und wie notwendig die Rücksichtnahme auf dasselbe ist, geht aus folgenden Ueberlegungen hervor. Wäre die spezifische Wärme eine konstante Größe und erhöhte Zufuhr von Q cal. die Temperatur von 1 Gramm des Stoffes von 0° auf t°, so gälte:

$$Q = a\,t.$$

. könnte als spezifische Wärme angesehen werden, und das gewählte ..all wäre völlig bedeutungslos. Der tatsächliche Zusammenhang

zwischen Q und t ist aber weniger einfach und erfahrungsgemäß durch die Gleichung:

$$Q = a\,t + b\,t^2$$

weit besser ausgedrückt[1]).

Steigt bei einem Versuch die Temperatur vom Anfangswert t auf den Endwert t', so ergibt sich nach dieser verbesserten Gleichung die dabei aufgenommene Wärme Q' zu:

$$Q' = a\,(t' - t) + b\,(t'^2 - t^2).$$

Die spezifische Wärme $C_{t-t'}$, die der Stoff im Intervall von t bis t' zeigt, wird aus den experimentellen Befunden nach der Formel:

$$C_{t-t'} = \frac{Q'}{t' - t}$$

berechnet, welche nach Einsetzen des Ausdrucks für Q' und Vereinfachen mit $t' - t$ sich verwandelt in:

$$C_{t-t'} = a + b\,(t' + t).$$

Der so erhaltene Wert ist aber genau genommen nur ein Mittelwert, weil die spezifische Wärme, auch wenn man das Intervall noch so klein wählt, sich innerhalb desselben ändert. Theoretisch müßte das Intervall unendlich klein sein; da dann t' gleich t wird, kommt für die so definierte spezifische Wärme C_t:

$$C_t = a + 2\,b\,t.$$

Man bezeichnet diesen Wert C_t als wahre spezifische Wärme und für Vergleiche sollte eigentlich nur sie herangezogen werden.

Sowie a und b bekannt sind, ist die wahre spezifische Wärme für die Vergleichstemperatur t leicht berechenbar. Die Ermittlung von a und b setzt Beobachtungen über mindestens zwei verschiedene Intervalle voraus; viele Autoren begnügen sich aber allein mit einem einzigen und erhalten so nur die mittlere spezifische Wärme $C_{t-t'}$, in welcher noch der Einfluß der willkürlichen oder zufälligen Anfangs- und Endtemperaturen t und t' steckt. Nennt man die in der Mitte des Intervalls gelegene Temperatur t_m, so ist:

$$2\,t_m = t' + t$$

und somit:

$$C_{t-t'} = C_{t_m}.$$

Wenn also die Mitte des Intervalls auf die Vergleichstemperatur fällt, sind die Werte $C_{t-t'}$ für den Vergleich noch geeignet. Leider ist man auch dann, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, oft auf sie angewiesen; man darf sie aber nur zu solchen Betrachtungen verwenden, die sich auf ein annähernd gleiches oder auf ein Intervall mit gleicher Mitte beziehen.

[1]) Die Hinzufügung eines weiteren Gliedes mit der dritten Potenz von t ist meistens unnötig. Schiff, A. **234**, 335 (1886).

Die den Temperatureinfluß messende Zahl b ist in der Regel positiv; spezifische und Molekularwärme pflegen also mit sinkender Temperatur abzunehmen. Sie haben für den festen Zustand des Stoffes meistens einen erheblich kleineren Wert als für den flüssigen und fallen beim Ueberschreiten des Erstarrungspunktes, wie folgende auf diese Temperatur sich beziehende Tabelle zeigt, sprunghaft ab.

Substanz	Spezifische Wärme	
	des flüssigen Stoffes	des festen Stoffes
Benzol[1]	0,3332	0,2032
Thymol[2]	0,5665	0,4624
Naphthalin[3] . . .	0,393	0,340
Nitronaphthalin[3] . .	0,364	0,280

Bis jetzt hat weder die spezifische noch die Molekularwärme eine reiche Ernte ergeben, und einigermaßen verfolgbare Beziehungen sind lediglich bei flüssigen Stoffen zutage getreten[4]. Nur einige wenige Forscher, in erster Linie v. Reis[5] und Schiff[6], haben größere und umfassende Versuchsreihen ausgeführt, und so ist es leicht begreiflich, daß die Erfahrungen nahe zusammen gehen. Dazu kommt, daß die Fehlerquellen der Untersuchungsmethode nicht unbeträchtlich sind und die Brauchbarkeit der Resultate erheblich einschränken.

§ 77. **Die spezifische Wärme von Kohlenwasserstoffen.** Die spezifische Wärme einer größeren Anzahl von aliphatischen Kohlenwasserstoffen wurde von Mabery und Goldstein für das Intervall von 0° bis 50° ermittelt[7]. Regelmäßigkeiten fanden sich bei den Paraffinen. Die spezifische Wärme derselben ist verhältnismäßig hoch und sinkt mit steigendem Molekulargewicht nur wenig ab. Die Molekularwärme geht ziemlich gleichmäßig in die Höhe und vom Heptan an pendelt ihr Anstieg Δ nur noch um den Durchschnittswert 6,8 hin und her. Dividiert man die Molekularwärme durch die Zahl der im Molekül enthaltenen Atome, so ist nach Mabery und Goldstein der Quotient eine Konstante, deren Mittelwert sich auf 2,23 beläuft.

1) Ferche, W. **44**, 278 (1891).

2) Barus, Phil. Mag. [5] **33**, 431 (1892).

3) Berechnet nach Battelli, Atti dell' Ist. Veneto [6] **3**, disp. **10**, 1781 (1884, 1885).

4) Aeltere Versuche zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten siehe: Kopp, A. Suppl. **3**, 298, 334 (1865).

5) W. **13**, 447 (1881).

6) A. **234**, 300 (1886); Ph. Ch. **1**, 376 (1887).

7) Am. **28**, 66 (1902).

Spezifische Wärme homologer Paraffine.

Paraffin	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ	$\frac{M \times C_{0-50}}{3n+2}$
C_6H_{14}	0,5272	45,4		2,27
			5,4	
C_7H_{16}	0,5074	50,8		2,21
			6,9	
C_8H_{18}	0,5052	57,7		2,22
			6,8	
C_9H_{20}	0,5034	64,5		2,23
			6,9	
$C_{10}H_{22}$	0,5021	71,4		2,23
			6,9	
$C_{11}H_{24}$	0,5013	78,3		2,24
			6,8	
$C_{12}H_{26}$	0,4997	85,1		2,24
			6,8	
$C_{13}H_{28}$	0,4986	91,9		2,24
			6,7	
$C_{14}H_{30}$	0,4973	98,6		2,24
			6,8	
$C_{15}H_{32}$	0,4966	105,4		2,24
			6,8	
$C_{16}H_{34}$	0,4957	112,2		2,24

Die in der vorstehenden Tabelle gegebenen Molekularwärmen $M \times C_{0-50}$ sind von mir auf moderne Atomgewichte umgerechnet und infolgedessen etwas größer geworden. Die in der letzten Spalte aufgezählten Werte des Quotienten sind gleichfalls etwas höher geworden und im Mittel nunmehr gleich 2,24. Wir können mit Hilfe dieses Quotienten unter der Voraussetzung, daß er tatsächlich konstant ist, einen wichtigen Schluß ziehen. Aus seiner Definition entspringt, daß die Molekularwärme eines Paraffins C_nH_{2n+2} ausgedrückt ist durch:

$$2{,}24 \times (3n + 2).$$

Der theoretische Anstieg der Molekularwärme nimmt damit den Wert $2{,}24 \times 3$ oder 6,72 an. Ferner folgt daraus, weil das Molekulargewicht durch $14{,}021\,n + 2{,}016$ dargestellt ist, für die spezifische Wärme der theoretische Wert:

$$C_{0-50} = \frac{2{,}24 \times (3n + 2)}{14{,}021\,n + 2{,}016}.$$

Für die hochmolekularen Paraffine reduziert sich die Formel auf:

$$C_{0-50} = \frac{2{,}24 \times 3}{14{,}021} = 0{,}4793.$$

Diese Zahl ist ein Grenzwert der spezifischen Wärme, dem sich die Paraffine und aus dem schon beim Molekularvolumen dargelegten Grund[1]) auch die Glieder anderer homologer Reihen mit dem Ansteigen ihres Kohlenstoffgehaltes nähern müssen. Hat also C_{0-50} in den Anfangsgliedern einer homologen Reihe einen größeren Wert als 0,4793, so sinkt die

[1]) Vgl. S. 62.

spezifische Wärme in den höheren Gliedern. Ist umgekehrt C_{0-50} in den Anfangsgliedern kleiner als 0,4793, so steigt die spezifische Wärme in den höheren Gliedern.

Als bestätigende Beispiele können die aromatischen Kohlenwasserstoffe angeführt werden. Ihre spezifische Wärme ist erheblich kleiner als die der Paraffine, und in den Anfangsgliedern Benzol und Toluol bleibt C_{0-50} weit unter dem Grenzwert. Daß in der Tat in den höheren Homologen C_{0-50} wächst, zeigt folgende Zusammenstellung.

Aromatische Kohlenwasserstoffe[1])	C_0	$M \times C_0$	Δ	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ
Benzol	0,3834	29,9		0,4095	32,0	
Toluol	0,3834	35,3	5,4	0,4095	37,7	5,7
Aethylbenzol . . .	0,3929	41,7	6,4	0,4190	44,5	6,8
Propylbenzol . . .	0,4000	48,1	6,4	0,4261	51,2	6,7

Der Anstieg Δ der Molekularwärme $M \times C_{0-50}$ ist von derselben Größe wie in der Fettreihe. Das Benzol steht ähnlich dem Hexan etwas abseits und hat eine zu hohe spezifische Wärme. In den für 0° geltenden Zahlen wiederholt sich dasselbe Bild. Könnte man daraus schließen, daß vom Toluol an die Anstiege konstant bleiben, so ergäbe sich als Grenzwert von C_0 die Zahl 0,4547.

Verzweigung der Kohlenstoffkette drückt, soweit man dies aus den spärlichen Erfahrungen ersehen kann, die spezifische Wärme herab und stört daher den normalen Anstieg der Molekularwärme. Merkwürdigerweise haben manche einander homologe Kohlenwasserstoffe so nahe beieinander liegende Werte der spezifischen Wärme, daß man sie durch die gleichen Konstanten wiedergeben kann. Schiff[1]) teilt die von ihm untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffe in drei Gruppen ein und stellt nachstehende Formeln auf:

Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol:
$$C_t = 0{,}3834 + 0{,}0010430\, t$$

Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen:
$$C_t = 0{,}3929 + 0{,}0010430\, t$$

Propylbenzol, Cymol:
$$C_t = 0{,}4000 + 0{,}0010430\, t$$

Die Konstante a ist in den drei Gruppen verschieden, b hingegen ist identisch.

[1]) Nach Schiff, A. **234**, 319 (1886).

§ 78. **Die spezifische Wärme von Sauerstoffverbindungen.** Auch bei den Sauerstoffverbindungen zeigt sich, daß häufig Stoffe, die der gleichen Klasse angehören, trotz verschiedener Molekülgröße dieselbe spezifische Wärme besitzen. Schiff[1]) hat Alphylester einbasischer Fettsäuren bis hinauf zum Isoamylvalerat eingehend untersucht und bei allen ein und dieselbe Formel für die wahre spezifische Wärme gefunden, nämlich:

$$C_t = 0{,}4416 + 0{,}000\,88\ t.$$

Die Ester der Isoalkohole oder Isosäuren verhalten sich nicht anders als die normalen Isomeren. Aus der Formel ergibt sich, daß der Anstieg der Molekularwärme homologer Esterreihen konstant ist und bei 0° sich auf 6,2 cal. und für das Temperaturintervall von 0° bis 50° sich auf 6,5 cal. beläuft. Er ist also fast ebenso groß wie bei den Kohlenwasserstoffen.

Die Ester der zweibasischen Säuren fügen sich dieser Formel nicht. Die spezifische Wärme liegt in den Anfangsgliedern ziemlich unterhalb dem Grenzwerte und nähert sich ihm in den Homologen.

Oxalsäureester[2])	C_0	$M \times C_0$	Δ	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ
Aethylester . .	0,4185	61,1		0,4350	63,6	
Propylester . .	0,4207	73,3	2 × 6,1	0,4372	76,1	2 × 6,3
Isobutylester .	0,4274	86,4	2 × 6,6	0,4439	89,8	2 × 6,8
Isoamylester . .	0,4354	100,2	2 × 6,9	0,4519	104,0	2 × 7,1

In der vorstehenden Tabelle sind Isoester zum Vergleiche herangezogen, und dies mag wohl die Ursache sein, warum die Anstiege Δ über den normalen Betrag hinauswachsen. Dasselbe Bild ergeben die entsprechenden Ester der Bernsteinsäure:

Bernsteinsäureester[2])	C_0	$M \times C_0$	Δ	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ
Aethylester . .	0,4391	76,5		0,4556	79,3	
Propylester . .	0,4391	88,8	2 × 6,2	0,4556	92,1	2 × 6,4
Isobutylester .	0,4421	101,8	2 × 6,5	0,4586	105,6	2 × 6,7
Isoamylester . .	0,4493	116,0	2 × 7,1	0,4658	120,3	2 × 7,3

---

[1]) A. **234**, 310 (1886).
[2]) Berechnet aus Schiffs Angaben, Ph. Ch. **1**, 380, 381 (1887).

Von den Estern aromatischer Säuren hat Schiff solche der Benzoesäure der Untersuchung unterworfen. Aus den von ihm aufgestellten Formeln berechnen sich die Zahlen folgender Tabelle.

Benzoesäureester[1])	C_0	$M \times C_0$	Δ	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ
Methylester	0,3630	49,4		0,3818	52,0	
Aethylester	0,3740	56,1	6,7	0,3928	59,0	7.0
Propylester	0,3830	62,9	6,8	0,4018	66,0	7.0

Die spezifische Wärme ist bedeutend kleiner als bei den aliphatischen Estern; sie ist tief unter dem Grenzwert und vergrößert sich daher ziemlich rasch mit dem Molekulargewicht. Leider sind für den Nachweis, ob der noch zu hohe Anstieg der Molekularwärme sich allmählich auf den normalen Wert erniedrigt, zu wenig Glieder untersucht.

Die spezifische Wärme der freien Karbonsäuren ist höher als die der Ester. C_{0-50} übersteigt in der Ameisensäure den Grenzwert ganz beträchtlich, um in den Homologen gerade auf ihn herabzusinken. Für diese gilt nach Schiff[2]):

Essigsäure . . . .
Propionsäure . . .
Buttersäure . . . .

$$C_t = 0{,}4440 + 0{,}001418\,t.$$

Hieraus berechnet sich der Anstieg der Molekularwärme $M \times C_{0-50}$ zu dem völlig normalen Wert 6,7, wie dies auch aus folgender Tabelle zu erkennen ist.

Fettsäuren[2])	C_0	$M \times C_0$	Δ	C_{0-50}	$M \times C_{0-50}$	Δ
Ameisensäure . . .	0,4966	22,9		0,5143	23,7	
Essigsäure	0,4440	26,7	3,8	0,4795	28,8	5,1
Propionsäure . . .	0,4440	32,9	6,2	0,4795	35,5	6,7
Buttersäure . . .	0,4440	39,1	6,2	0,4795	42,2	6,7
Isobuttersäure . . .	0,4352	38,1		0,4707	41,5	

Verzweigt sich die Kohlenstoffkette, so kann, wie die in die Tabelle mit aufgenommene Isobuttersäure beweist, die spezifische Wärme unter den Grenzwert heruntergehen.

[1]) Berechnet nach Schiffs Angaben, A. **234**, 316 (1886).
[2]) A. **234**, 322 (1886).

Hohen Werten der spezifischen Wärme, die dazuhin in komplizierterer Weise von der Temperatur abhängen, begegnet man bei den Alkoholen. Für den Methylalkohol findet Bose[1]) die Formel:

$$C_t = 0{,}5634 + 0{,}002\,715\, t - 0{,}000\,037\,6\, t^2,$$

nach welcher die spezifische Wärme ein bei 36° gelegenes Maximum besäße. Auffallend hoch ist der Wert für das Trimethylkarbinol, der nach De Forcrand im Intervall von 25° bis 45° 0,722 beträgt[2]). Einen Ueberblick über die einfachsten ein- und mehrwertigen Alkohole gewährt nachstehende Tabelle.

Alkohole		C_{20}	$M \times C_{20}$	Δ
Methylalkohol[1]) . . .	$CH_3(OH)$	0,6027	19,3	
				7,1
Aethylalkohol[1]) . . .	$CH_3CH_2(OH)$	0,5735	26,4	
				7,3
Propylalkohol[1]) . . .	$CH_3CH_2CH_2(OH)$	0,5617	33,7	
				7,1
Butylalkohol[3])	$CH_3CH_2CH_2CH_2(OH)$	0,551	40,8	
Glykol[4])	$CH_2(OH)CH_2(OH)$	0,567	35,2	
Glycerin[5])	$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$	0,576	53,0	

Da Wasser die noch größere spezifische Wärme von 1 cal. hat, so scheint es, als ob die hohen Werte der Alkohole auf das Hydroxyl oder auf die mit diesem verknüpfte Assoziation zurückgeführt werden müßten. Wie weit dieser Gedanke der Wirklichkeit entspricht, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Nur so viel ist sicher, daß auch hydroxylfreie und nicht assoziierte Verbindungen, wie z. B. der Aethyläther eine ist, ebenso große Zahlen ergeben können. C_{18} beläuft sich bei dieser Substanz auf 0,564[6]), also sogar auf einen größeren Wert als beim isomeren Butylalkohol. Allerdings kann auch das Gegenteil eintreten, und der Aether weit unter den isomeren Alkohol heruntersinken; so ist C_{22-100} beim Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ gleich 0,540[7]), beim Anisol $C_6H_5OCH_3$ aber nur gleich 0,458[8]).

[1]) C. **1907**, I, 234.
[2]) De Forcrand, C. r. **136**, 1034 (1903).
[3]) Berechnet nach v. Reis, W. **13**, 452 (1881).
[4]) Berechnet nach De Forcrand, C. r. **132**, 569 (1901).
[5]) Magie, Phys. Rev. **16**, 381 (1903). Der eingesetzte Wert ist in Wirklichkeit C_{14-26}.
[6]) Forch, D. **12**, 202 (1903).
[7]) Louginine, A. ch. [7] **13**, 289 (1898).
[8]) Schiff, A. **234**, 317 (1886).

§ 79. **Die spezifische Wärme von Halogenderivaten.** Der Eintritt von Halogen drückt die spezifische Wärme stark herab, und darum ergeben halogenreiche Verbindungen sehr niedrige Werte. So beträgt C_{15-35} beim Chloroform nur noch 0,2337[1]). Stärker als das Chlor erniedrigt das Brom und am stärksten das Jod.

Propylhalogenide[2])	C_{25}	$M \times C_{25}$
Propylchlorid	0,4028	31,6
Propylbromid	0,2543	31,3
Propyljodid	0,1852	31,5

Der große Unterschied in der Wirksamkeit der Halogene zeigt sich an den vorstehenden Propylhalogeniden in voller Schärfe; er ist so gewaltig, daß die spezifische Wärme des Jodderivates noch nicht einmal an die Hälfte des Wertes des Chlorderivates heranreicht. Anders liegen die Verhältnisse bei der Molekularwärme, die merkwürdigerweise hiervon keinerlei Anzeichen mehr verrät und bei allen drei Halogeniden fast den gleichen Wert hat. Dieser Befund legt die Vermutung nahe, daß die Halogene annähernd gleich große Atomwärmen besitzen.

Der Eintritt des Halogens erniedrigt wohl die spezifische, nicht aber die Molekularwärme, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Einfluß des Eintritts von Chlor[3])		C_{25}	$M \times C_{25}$	Δ
Aethyl-acetat	$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$	0,4636	40,8	
				8,2
Aethyl-monochloracetat . . .	$CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$	0,3995	49,0	
				3,0
Aethyl-dichloracetat	$CHCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$	0,3310	52,0	
				3,0
Aethyl-trichloracetat	$CCl_3 \cdot CO_2C_2H_5$	0,2873	55,0	
Benzol	C_6H_6	0,4095	32,0	
				3,7
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	0,3173	35,7	
Toluol	$C_6H_5CH_3$	0,4095	37,7	
				5,5
Benzylchlorid	$C_6H_5CH_2Cl$	0,3410	43,2	

Sie läßt erkennen, daß beim Essigester das erste Chloratom die Molekularwärme bedeutend stärker steigert als das zweite und dritte, die beide

[1]) Schüller, Pogg. Erg. V, 116, 192 (1871).
[2]) Berechnet aus den experimentellen Angaben von v. Reis, W. 13, 455 (1881).
[3]) Berechnet nach den Schiffschen Formeln, Ph. Ch. 1, 376 (1887).

eine gleiche Wirkung entfalten. In der aromatischen Reihe ist der des Chlors gleichfalls ein wechselnder.

§ 80. **Die spezifische Wärme ungesättigter Verbindungen.** Aethylenbindungen scheinen die spezifische Wärme und infolgedessen auch die Molekularwärme zu erniedrigen. Nachgewiesen ist dies bis jetzt bei einer Reihe von Allylverbindungen.

Einfluß der Aethylenbindung[1])		C_{25}	$M \times C_{25}$	Δ
Hexan[2])	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,5272	45,4	$2 \times 1{,}9$
Diallyl[3])	$CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	0,5064	41,6	
Propylchlorid[3]) . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	0,4028	31,6	1,8
Allylchlorid[3]) . .	$CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$	0,3901	29,8	
Propylacetat. . .	$CH_3CO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,4636	47,3	2,0
Allylacetat . . .	$CH_3CO_2CH_2 \cdot CH : CH_2$	0,4525	45,3	
Propylbenzoat . .	$C_6H_5CO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,4018	66,0	2,4
Allylbenzoat. . .	$C_6H_5CO_2CH_2 \cdot CH : CH_2$	0,3920	63,6	
Propyloxalat . .	$(CO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$	0,4372	76,1	$2 \times 1{,}6$
Allyloxalat . . .	$(CO_2CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$	0,4287	72,9	
Propylsuccinat . .	$(CH_2CO_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$	0,4556	92,1	$2 \times 1{,}6$
Allylsuccinat . .	$(CH_2CO_2CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$	0,4488	88,9	

Beim Uebergang von der gesättigten zur ungesättigten Verbindung sinkt hier die Molekularwärme um rund 2 cal.

[1]) Die meisten Zahlen sind nach den Schiffschen Formeln berechnet. Ph. Ch. 1, 376 (1884).

[2]) Mabery u. Goldstein, Am. 28, 66 (1902). Vorausgesetzt ist, daß C_{25} identisch ist mit C_{0-50}.

[3]) Berechnet aus den v. Reis'schen Angaben. W. 13, 453, 455 (1881).

Die Kohäsion.

§ 81. **Die mechanischen Eigenschaften.** Die mechanischen Eigenschaften fester organischer Verbindungen, die Härte, Sprödigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und Festigkeit sind noch kaum erforscht und daher Zusammenhänge derselben mit der chemischen Konstitution noch völlig unbekannt. Günstiger liegen die Verhältnisse bei den flüssigen Verbindungen, und eine Fülle von Arbeiten beschäftigen sich mit der Zähigkeit und der Kapillarität. Seit einiger Zeit hat auch die Kompressibilität an Bedeutung gewonnen[1][2]; doch sind diese Untersuchungen über die ersten Anläufe, welche auf einen innigen Zusammenhang mit der Kapillarität hinweisen[3], noch nicht hinausgediehen.

Sowohl die Zähigkeit als auch die Kapillarität sind beides Wirkung der Kohäsion. Die erstere gibt uns Aufschluß über die Kräfte, denen ein allseitig umschlossenes, im Innern der Flüssigkeit befindliches Molekül von seiten der Nachbarschaft ausgesetzt ist, die letztere über die Kräfte, welchen ein nur teilweise umschlossenes, in der Oberflächenschicht befindliches Molekül unterliegt. Die Kohäsion fällt mit steigender Temperatur ab, und sowohl bei der Zähigkeit wie bei der Kapillarität ist der Temperatureinfluß von hervorspringendem Interesse.

Die Kohäsion wird durch gewisse Atomgruppen besonders gesteigert, und man muß sich vorstellen, daß dieselben Sitz eigener Außenkräfte sind. Dadurch, daß diese Außenkräfte, die man als Residualaffinität deuten kann, von Molekül zu Molekül wirken, kommt eine Steigerung der Kohäsion zustande, welche sich in einer dichteren, unter Umständen in Assoziation übergehenden Packung der Moleküle äußert. Zwischen dichterer Packung und Assoziation sind freilich scharfe Grenzen nicht zu ziehen, und diese Unklarheit haftet auch dem auf irgendeiner Basis berechneten Assoziationsgrad an. Auf jeden Fall ist aber die Kohäsion eines der aussichtsreichsten Gebiete für die Erforschung der Assoziation.

---

[1]) Suchodski, Ph. Ch. **74**, 257 (1910).
[2]) Richards, Stull, Mathews u. Speyers, Am. Soc. **34**, 971 (1912).
[3]) Richards u. Mathews, Ph. Ch. **61**, 449 (1908).

Die Oberflächenspannung.

§ 82. **Die Kapillaritätskonstante.** Die äußerste Schicht ei Flüssigkeit befindet sich in einem Spannungszustande, welcher die Ob fläche zu verkleinern sucht. Die Kraft, welche in der Oberfläche senkrecht auf eine darin gelegene gerade Linie von der Längeneinheit wirkt, wird Oberflächenspannung genannt und mit γ bezeichnet.

Eine Strecke von der Länge l ist also senkrecht zu ihrer Richtung einem Zuge von der Größe γl ausgesetzt, und daher ist, wenn entgegen diesem Zuge die Oberfläche durch seitliche Verschiebung der Strecke vergrößert wird, Arbeit aufzuwenden. Bei der Verschiebung der Strecke um die Entfernung l' beträgt die zu leistende Arbeit $\gamma l l'$. Die neugeschaffene Oberfläche vom Inhalt $l l'$ beherbergt somit die Energie $\gamma l l'$, und daher mißt γ auch die Oberflächenenergie der Flächeneinheit.

Die Oberflächenspannung wird aus Kapillaritätsversuchen ermittelt. Flüssigkeiten steigen in Kapillaren so hoch hinauf, bis das Gewicht der gehobenen Säule gleich der an der Randlinie des Meniskus tätigen Oberflächenkraft geworden ist. Hat die Flüssigkeit die Dichte d, so beläuft sich bei einer Steighöhe von h cm das Gewicht der in einer Röhre vom Radius r cm gehobenen Menge auf $\pi r^2 h d$ Gramm. Die Oberflächenspannung zieht mit der Kraft $2\pi r \gamma$ in die Höhe, und daher gilt[1]):

$$\pi r^2 h d = 2\pi r \gamma$$

oder

$$\gamma = \frac{1}{2} r h d.$$

Im Hinblick auf diese Gleichung führt γ auch die Benennung Kapillaritätskonstante. Man kann γ in Grammen pro Zentimeter angeben; gebräuchlicher sind aber Angaben im absoluten Maße, und zur Umrechnung in dieses ist noch eine Multiplikation mit der Fallbeschleunigung 981 vorzunehmen. Die Maßeinheit des so errechneten Wertes ist Dyne/cm.

Häufig wird außer der Kapillaritätskonstanten noch eine andere Größe, die spezifische Kohäsion a^2, welche durch die Gleichung:

$$a^2 = \frac{2\gamma}{d}$$

definiert ist, in den Kreis der Betrachtungen gezogen. a^2 mißt die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit in einer Röhre vom Radius 1 steigt und wird gewöhnlich in mm² angegeben. Das Produkt $a^2 M$ aus spezifischer Kohäsion und Molekulargewicht hat die Bezeichnung molekulare Kohäsion erhalten.

Um die Oberflächenspannung Vergleichen unterziehen zu können, bezieht man sie auf Linien, die eine gleiche Anzahl von Molekülen ent-

[1]) Hierzu treten noch Korrektionen, auf welche nicht eingegangen ist.

halten. Da die Rauminhalte von Würfeln, die aus gleichvielen Molekülen bestehen, sich wie die Molekularvolumina verhalten, so verhalten sich die Längen von Linien gleicher Molekülzahl wie die dritten Wurzeln aus den Molekularvolumina. Dementsprechend nennt man das Produkt $\gamma V_M^{\frac{1}{3}}$ molekulare Oberflächenspannung und das Produkt $\gamma V_M^{\frac{2}{3}}$ molekulare Oberflächenenergie[1]).

Die Oberflächenspannung hängt von dem umgebenden gasförmigen Medium ab und nimmt verschiedene Werte an, je nachdem die Flüssigkeit gegen Luft oder gegen ein Vakuum grenzt. In beiden Fällen ist sie in Berührung mit ihrem eigenen Dampf; nur ist im zweiten der Dampf in unvermengtem Zustande. Für unsere Zwecke kommt eigentlich nur der zweite Fall, der eine wesentlich kompliziertere Apparatur erfordert, in Betracht; Renard und Guye[2]) haben aber gezeigt, daß die Unterschiede nur gering sind, und daß es unnötig ist, der Luft den Zutritt zu verwehren. Man kann sich also auch jener anderen einfachen Untersuchungsmethode bedienen, bei welcher Luft durch eine in die Flüssigkeit eintauchende kapillare Spitze geblasen wird. Nach dieser von Whatmough[3]) ausgearbeiteten Methode sucht man den Gleichgewichtsdruck auf, bei dem die Blasen einerseits anfangen anderseits aufhören aus der Spitze auszutreten. Die Gleichgewichtsdrucke verschiedener Flüssigkeiten verhalten sich wie die Oberflächenspannungen, für welche man auf diesem Wege relative Werte bekommt. Absolute Werte lassen sich nach der Gleichung[4]):

$$\gamma = \frac{1}{2} r p$$

berechnen, in welcher r den Radius der Kapillare und p den Druck, unter welchem im Gleichgewicht die eingepreßte Luft steht, bedeutet. Jaeger[5]) der die Untersuchung auf hohe Temperaturen ausdehnte, ersetzte die Luft durch Stickstoff.

§ 83. **Die Kapillarität beim Siedepunkt.** Zwischen Oberflächenspannung und chemischer Konstitution sind bis jetzt noch nicht viele Beziehungen zutage gefördert worden. Eigentümliche Zusammenhänge, die jedoch eines tieferen Sinnes entbehren, hat Schiff[6]) beobachtet. Er bildet den Quotienten aus Kapillaritätskonstanten und Molekulargewicht

---

[1]) Wilh. Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie (2. Auflage) **I**, 542.

[2]) Journ. de Chim. physique **5**, 81 (1907).

[3]) Ph. Ch. **39**, 129 (1902).

[4]) Ohne Berücksichtigung von Korrektionsgliedern.

[5]) Z. a. Ch. **101**, 1 (1917).

[6]) A. **223**, 47 (1884). B. **18**, 1603 (1885). G. **14**, 292, 368 (1884). — Siehe auch: Schall, B. **18**, 2032, 2042 (1885).

und gewinnt so einen Ausdruck für die relative Anzahl der von der Längeneinheit der Kontaktlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragenen Moleküle. Er gibt dem mit 1000 multiplizierten Quotienten das Symbol N und nennt ihn gehobene Molekülzahl:

$$N = 1000 \frac{\gamma}{M} = 1000 \frac{a^2 d}{2M}.$$

Als Vergleichstemperatur wählt Schiff den Siedepunkt und sucht dann solche Substanzen auf, die für N gleiche Werte ergeben. Eine Gruppe derartiger Substanzen findet sich in folgender Tabelle; N ist bei ihnen rund gleich 16,0.

		a^2	$\frac{1}{2} a^2 d$	N
Hexan	C_6H_{14}	4,514	1,386	16,1
o-Xylol	C_8H_{10}	4,437	1,677	16,0
m-Xylol	C_8H_{10}	4,437	1,679	15,9
p-Xylol	C_8H_{10}	4,480	1,670	15,8
Aethylbenzol . . .	C_8H_{10}	4,495	1,710	16,2
Isobutylformiat . .	$C_5H_{10}O_2$	4,149	1,615	15,8
Propylacetat . . .	$C_5H_{10}O_2$	4,022	1,592	15,6
Aethylpropionat . .	$C_5H_{10}O_2$	3,980	1,584	15,6
Methylbutyrat . .	$C_5H_{10}O_2$	4,036	1,625	15,9
Methylisobutyrat .	$C_5H_{10}O_2$	3,965	1,595	15,7

Hiernach sind also Substanzen von den Formeln:

$$C_6H_{14} \qquad C_8H_{10} \qquad C_5H_{10}O_2$$

bezüglich der gehobenen Molekülzahl einander äquivalent, woraus für den Einfluß auf N entspringt:

$$2C = 4H \quad \text{und} \quad 3C = 2O.$$

Derselben Beziehung begegnet man bei Substanzen mit einem anderen Wert von N, so daß man für den Kohlenstoff und Sauerstoff Wasserstoffäquivalente setzen kann. Auch für andere Elemente ergeben sich solche Aequivalente:

$$\begin{array}{ll} C = 2H & Cl = 7 \text{ oder } 6H, \\ O = 3H & Br = 13 \text{ oder } 11H, \\ J = 19H & N = 3 \text{ oder } 2H. \end{array}$$

Rechnet man mit Hilfe dieser Aequivalente den Wasserstoffwert h einer Verbindung aus, so gilt für deren N-Wert:

$$\log N = 2{,}8155 - 0{,}00728\, h - \log h.$$

So ist bei den Estern $C_5H_{10}O_2$ der Wasserstoffwert $h = 26$, und damit berechnet sich N zu 16,2. Eine größere Bedeutung haben diese Untersuchungen von Schiff nicht erlangt; Unstimmigkeiten kommen dadurch herein, daß dem Einfluß der Isomerie nicht genügend Rechnung getragen wird, und daß für ein und dasselbe Element mehr als ein Wasserstoffäquivalent erforderlich werden kann.

Wichtiger sind die Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Molekulargewicht. Nach Walden[1]) ist die molekulare Kohäsion beim Siedepunkt der absoluten Siedetemperatur proportional:

$$\frac{M \cdot a^2}{T} = K.$$

Dieser einfachen Gleichung fügen sich aber nur die nichtassoziierten Stoffe, die im Mittel für K die Zahl 1,16 ergeben. Mit dieser Zahl berechnet sich aus der spezifischen Kohäsion und aus der Siedetemperatur das Molekulargewicht zu:

$$M_{ber} = \frac{1{,}16 \cdot T}{a^2}.$$

Bei den assoziierten Substanzen fällt M_{ber} erheblich größer als das theoretische Molekulargewicht aus, und das Verhältnis zwischen beiden kann als ein Maßstab des Assoziationsgrades x dienen, so daß zu setzen ist:

$$x = \frac{M_{ber}}{M} = \frac{1{,}16}{K}.$$

Aus den von Walden zusammengestellten Tabellen sind die auf der folgenden Seite stehenden Beispiele entnommen.

Die Waldensche Beziehung erhebt keinen Anspruch auf strenge Richtigkeit, und infolgedessen decken sich die Faktoren x nicht völlig mit den auf anderen Wegen ermittelten Assoziationsgraden. Ihr Gültigkeitsbereich ist überhaupt ziemlich eng und erstreckt sich nur auf das 200° lange Intervall der zwischen 35° und 235° gelegenen Siedepunkte[2]). Um sie für ein bedeutend größeres Intervall brauchbar zu machen, hat Walden sie abgeändert und auf folgende erweiterte Form gebracht:

$$\frac{M \cdot a^2}{T} = 0{,}435 \log T.$$

Sie gilt nun für das 500° lange Intervall von —196° bis 306°.

§ 84. **Die molekulare Oberflächenenergie.** Die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten wird mit steigender Temperatur kleiner und verschwindet beim kritischen Punkt. Nach Eötvös[3]) drückt sich dieser

---

[1]) Ph. Ch. **65**, 184 (1909). — Siehe auch: Kistjakowsky, Z. El. Ch. **12**, 513 (1906).

[2]) Ph. Ch. **65**, 273 (1909).

[3]) W. **27**, 452 (1886).

Nichtassoziierte Flüssigkeiten		T	a^2	K	x
Hexan	C_6H_{14}	341°	4,51	1,138	1,02
Octan	C_8H_{18}	398°	3,96	1,134	1,025
Benzol	C_6H_6	353°	5,18	1,145	1,01
Toluol	C_7H_8	383°	4,75	1,141	1,01
Aethylbenzol	C_8H_{10}	409°	4,495	1,165	1,00
Chloroform	$CHCl_3$	334°	3,13	1,119	1,04
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	350°	2,66	1,171	0,99
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	356°	4,20	1,167	0,99
Aethylbromid	C_2H_5Br	311°	3,15	1,103	1,05
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	404°	2,51	1,165	1,00
Aethyljodid	C_2H_5J	345°	2,57	1,161	1,00
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	405°	4,13	1,148	1,01
Brombenzol	C_6H_5Br	430°	3,21	1,170	0,99
Aether	$C_4H_{10}O$	308°	4,52	1,088	1,066
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	427°	4,56	1,153	1,005
Isobutylisobutyrat	$C_8H_{16}O_2$	422°	3,37	1,151	1,008
Aethylnitrat	$C_2H_5NO_3$	360°	4,33	1,095	1,05
Triäthylamin	$C_6H_{15}N$	362°	4,21	1,173	0,98

Assoziierte Flüssigkeiten		T	a^2	K	x
Methylalkohol	CH_3OH	339°	5,11	0,483	2,40
Aethylalkohol	C_2H_5OH	351°	4,92	0,645	1,80
Glykol	$C_2H_4(OH)_2$	470°	6,30	0,830	1,40
Ameisensäure	HCO_2H	374°	5,29	0,651	1,78
Essigsäure	CH_3CO_2H	391°	3,87	0,594	1,95
Aceton	C_3H_6O	330°	5,19	0,913	1,27
Acetonitril	CH_3CN	355°	5,90	0,682	1,70
Propionitril	C_2H_5CN	370°	5,22	0,776	1,50
Butyronitril	C_3H_7CN	390°	4,92	0,871	1,33
Nitromethan	CH_3NO_2	375°	5,09	0,829	1,40
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	387°	4,58	0,888	1,31

Zusammenhang in der molekularen Oberflächenenergie aus, für welche er die Formel:

$$\gamma V_M^{\frac{2}{3}} = (\tau - t) K$$

in welcher τ die kritische Temperatur und K eine Konstante bedeutet, ableitet. Ramsay und Shields[1]) fanden, daß diese Formel insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes versagt, und gaben ihr die Gestalt:

$$\gamma V_M^{\frac{2}{3}} = (\tau - t - d) K$$

d hat meistens einen in der Nähe von 6° gelegenen Wert[2]).

Nur die nicht assoziierten Stoffe unterwerfen sich dieser einfachen Formel. Für alle diese weist die Konstante K Werte auf, die in der Regel nahezu gleich groß sind und um den Mittelwert 2,12 nur wenig schwanken. Gemäß der durch Differentiation entstehenden Beziehung:

$$\frac{d\left[\gamma V_M^{\frac{2}{3}}\right]}{dt} = -K$$

mißt K den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie und kann daher, sobald Beobachtungen für zwei verschiedene Temperaturen vorliegen, auch ohne die Kenntnis von τ und d berechnet werden. Aus den Angaben von Ramsay und Shields seien nachstehende Beispiele ausgewählt. Das Temperaturintervall, das zur Berechnung von K diente, erstreckte sich von etwa 16° bis 46°.

Nichtassoziierte Flüssigkeiten		K	x
Octan	C_8H_{18}	2,217	0,93
Benzol	C_6H_6	2,104	1,01
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	2,105	1,01
Aethyljodid	C_2H_5J	2,103	1,01
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	2,077	1,03
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	2,172	0,99
Methylformiat	HCO_2CH_3	2,042	1,06
Aethylacetat	$CH_3CO_2C_2H_5$	2,226	0,99
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	2,129	0,99
Acetylchlorid	CH_3COCl	2,040	1,06

[1]) Ph. Ch. 12, 433 (1893). Soc. 63, 1089 (1893). — Ramsay u. Aston, Ph. Ch. 15, 89 (1894).

[2]) Ueber eine Formulierung mit Hilfe der totalen Oberflächenenergie und über die Beziehungen der letzteren zur chemischen Konstitution siehe: Bennett u. Mitchell, Ph. Ch. 84, 475 (1913).

Bei assoziierten Stoffen nimmt K erheblich kleinere Werte an. zeichnet man den Assoziationsgrad mit x, so wäre das tatsächliche Molekularvolumen gleich $x \cdot V_M$ und daher:

$$-\frac{d\left[\gamma\, x^{\frac{2}{3}}\, V_M^{\frac{2}{3}}\right]}{d\,t} = -2{,}12.$$

Unter der Voraussetzung, daß x sich mit der Temperatur nur sehr langsam ändere, folgt hieraus:

$$-\frac{x^{\frac{2}{3}}\, d\left[\gamma\, V_M^{\frac{2}{3}}\right]}{d\,t} = -2{,}12$$

und somit:

$$x^{\frac{2}{3}}\, K = 2{,}12$$

oder

$$x = \left(\frac{2{,}12}{K}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung wird der Assoziationsgrad für beliebige Temperaturen bestimmbar. Zur Berechnung von K geht man von Be-

Assoziierte Flüssigkeiten		16°–46°		46°–78°	
		K	x	K	x
Methylalkohol . . .	CH_3OH	0,933	3,43	0,969	3,24
Aethylalkohol . . .	C_2H_5OH	1,033	2,74	1,172	2,43
Propylalkohol . . .	C_3H_7OH	1,234	2,25	1,213	2,31
Isopropylalkohol . .	C_3H_7OH	1,053	2,86	1,087	2,72
Butylalkohol	C_4H_9OH	1,364	1,94	1,475	1,72
Isobutylalkohol . . .	C_4H_9OH	1,361	1,95	1,403	1,86
Allylalkohol	C_3H_5OH	1,393	1,88	1,401	1,86
Glykol	$C_2H_4(OH)_2$	1,036	2,92	1,159	2,48
Ameisensäure . . .	HCO_2H	0,902	3,61	0,991	3,13
Essigsäure	CH_3CO_2H	0,900	3,62	0,953	3,32
Propionsäure	$C_2H_5CO_2H$	1,446	1,77	1,443	1,78
Buttersäure	$C_3H_7CO_2H$	1,57	1,58	1,47	1,73
Isobuttersäure . . .	$C_3H_7CO_2H$	1,66	1,45	1,42	1,82
Valeriansäure . . .	$C_4H_9CO_2H$	1,73	1,36	1,72	1,37
Capronsäure	$C_5H_{11}CO_2H$	1,63	1,49	1,61	1,47
Aceton	CH_3COCH_3	1,818	1,26	1,818	1,26
Propionitril	C_2H_5CN	1,450	1,77	1,567	1,57
Nitroäthan	$C_2H_5NO_2$	1,647	1,46	1,684	1,41

obachtungen aus, deren Temperatur so weit auseinanderliegen, daß die Versuchsfehler nicht mehr zu sehr ins Gewicht fallen. So hat z. B. die Ameisensäure bei 46,4° eine molekulare Oberflächenenergie von 397,7 und bei 79,8° eine solche von 346,6; für die Zunahme der Temperatur um 33,4° beträgt als die Abnahme dieser Energie 33,1; somit $K = 33,1 : 33,4 = 0,991$. Ramsay und Shields fanden auf diese Weise für das Intervall von 16° bis 46° und für das von 46° bis 78° bei Alkoholen, Säuren und einigen anderen Verbindungen die vorstehend verzeichneten Assoziationsgrade.

Hoch assoziiert sind hiernach die Alkohole und Karbonsäuren, weniger stark die aliphatischen Nitrile und Nitrokörper. Die Assoziation nimmt in den homologen Reihen in der Regel mit wachsender Molekülgröße ab. Von den Ketonen zeigen nur die Anfangsglieder eine erhebliche Assoziation, und nach Getman[1]) sind auch ungesättigte Ketone wie etwa Mesityloxyd $(CH_3)_2C:CHCOCH_3$ oder Benzalaceton $C_6H_5CH:CHCOCH_3$ nicht assoziiert. Dagegen sind ungesättigte Säuren wie die β-Dimethylacrylsäure $(CH_3)_2C:CHCO_2H$ wieder stark assoziiert.

Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Assoziation führten Dutoit und Friderich[2]), ferner Guye gemeinsam mit Baud[3]), mit Homfrey[4]) und mit Renard[5]) aus. Eine eingehende Bearbeitung erfuhren Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff, und zwar besonders durch Turner und Merry[6]), aus deren Angaben folgende auf Seite 199 stehende Beispiele aufgezählt seien.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die primären aliphatischen Amine und die Dialkylnitrosamine mäßig assoziiert sind, und daß bei den Nitrilen der Eintritt eines Hydroxyls die Assoziation noch weiter erhöht. Ganz auffällig klein ist der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie beim Formamid, dessen Assoziationsgrad daher außergewöhnlich hoch erscheint. Diese Verhältnisse decken sich mit den eigenartigen Erfahrungen, welche wir beim Molekularvolumen machten, und finden sich mehr oder weniger abgeschwächt auch bei anderen Säureamiden. Da die meisten Säureamide feste Körper bilden, so sind dieselben entweder in unterkühltem Zustande[7]) oder bei höherer Temperatur zu untersuchen.

---

[1]) Am. **44**, 145 (1910). C. **1910**, II, 1432.

[2]) C. r. **130**, 327 (1900).

[3]) C. r. **132**, 1481 (1901).

[4]) Journ. de Chim. physique **1**, 505 (1904).

[5]) Journ. de Chim. physique **5**, 97 (1907).

[6]) Soc. **97**, 2069 (1910).

[7]) Ueber Untersuchungen im unterkühlten Zustande siehe: Grinakowski, Ж. **45**, 1210 (1913).

Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff		20°–30°		30°–45°	
		K	x	K	x
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	1,84	1,24	1,84	1,24
Isoamylamin	$C_5H_{11}NH_2$	2,03	1,07	2,02	1,08
Benzylamin	$C_6H_5CH_2NH_2$	2,12	1,00	2,09	1,03
Dimethylnitrosamin	$(CH_3)_2NNO$	1,86	1,22	1,94	1,15
Diäthylnitrosamin	$(C_2H_5)_2NNO$	1,90	1,18	1,99	1,10
Acetonitril	CH_3CN	1,47	1,73	1,53	1,63
Propionitril	C_2H_5CN	1,63	1,48	1,63	1,48
Butyronitril	C_3H_7CN	1,72	1,38	1,78	1,30
Isobutylacetonitril	$C_5H_{11}CN$	1,81	1,27	1,84	1,24
Benzonitril	C_6H_5CN	1,94	1,14	2,06	1,05
Phenylacetonitril	$C_6H_5CH_2CN$	2,08	1,03	2,14	0,99
Milchsäurenitril	$CH_3CH(OH)CN$	1,26	2,21	1,32	2,04
Mandelsäurenitril	$C_6H_5CH(OH)CN$	1,83	1,25	1,88	1,20
Formamid	$HCONH_2$	0,63	6,18	0,66	5,76

Bei den in der Hitze untersuchten Säureamiden beobachteten Turner und Merry nachstehende Werte.

Säureamide		60°–75°		90°–105°	
		K	x	K	x
Formamid	$HCONH_2$	0,95	3,34		
Formanilid	$HCONH(C_6H_5)$	1,49	1,69	1,73	1,36
Aethylurethan	$C_2H_5OCONH_2$	1,50	1,69	1,57	1,57
Acetamid	CH_3CONH_2			1,21	2,33
Propionamid	$C_2H_5CONH_2$			1,33	2,01
Milchsäureamid	$CH_3CH(OH)CONH_2$			1,13	2,59

§ 85. **Abnorme Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie.** Die von Ramsay und Shields ausgesprochene Regel, daß der Temperaturkoeffizient K der molekularen Oberflächenenergie bei nicht assoziierten Flüssigkeiten konstant und nahezu gleich 2,12 sei, stützt sich lediglich auf empirische Erfahrungen und entbehrt jeglicher theoretischer Begründung. Abweichungen sind deshalb keine Seltenheit; man hat aber vermutet, daß dieselben im Zusammenhang mit der chemi-

schen Konstitution ständen und hat viel Material über diese Frage gesammelt.

Geht K mit steigender Temperatur durch ein Maximum oder Minimum hindurch, um nachher wieder dem normalen Werte zuzustreben, so ist dies nach Schenck und Ellenberger[1]) das Anzeichen einer tautomeren Umwandlung. Fin solcher Fall tritt beim Dibenzoylmethan:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \quad \rightleftarrows \quad C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot C_6H_5$$

ein, wo K durch ein Maximum geht:

t	$\gamma V_M^{\frac{2}{3}}$	K
109,5°	1302,0	
		2,39
139,5°	1230,3	
		4,63
155,1°	1158,0	
		2,10
169,7°	1127,0	

Beim Acetylaceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ geht umgekehrt K durch ein Minimum.

Während hier die Abweichungen eine stichhaltige Erklärung finden, kommen in anderen Fällen völlig unverständliche Verstöße gegen die Regel zum Vorschein. Homfray und Guye[2]) begegneten Estern, bei welchen K nicht konstant und größer als 2,12 ist und sich über 3 bis auf 3,6 erhöht. Walden[3]) fand in den Glyzerinestern der Palmitin- und der Stearinsäure Substanzen, welche noch weit stärker abweichen. Der Wert von K erhebt sich beim Tripalmitin $C_3H_5(C_{15}H_{31}CO_2)_3$ auf 5,57 und beim Tristearin $C_3H_5(C_{17}H_{35}CO_2)_3$ sogar auf 6,21. Mit der Esternatur dieser Substanzen hängen die Verstöße zweifellos nicht zusammen, denn die einfachen Ester verhalten sich fast völlig normal[4]):

Methylester	K	Aethylester	K
Ameisensäureester . . .	2,04	Ameisensäureester . . .	2,02
Essigsäureester	2,11	Essigsäureester	2,22
Propionsäureester . . .	2,18	Propionsäureester . . .	2,24
Buttersäureester	2,22	Sebacinsäureester . . .	3,30

[1]) B. **37**, 3443 (1904).
[2]) Journ. de Chim. physique **1**, 505 (1904).
[3]) Ph. Ch. **75**, 555 (1910).
[4]) Nach Ramsay u. Aston, Ph. Ch. **15**, 101 (1894).

Immerhin tritt bei ihnen, wie Ramsay und Aston[1]) bemerkten, schon deutlich die Neigung hervor, mit steigendem Molekulargewicht ihren K-Wert zu vergrößern. Im Sebacinsäureäthylester, der von Walden und Swinne[2]) untersucht wurde, ist dank dieser Neigung K bereits über den Betrag 3 hinausgewachsen. Auf Grund dieser Tatsachen ist zu schließen, daß *die übermäßig hohen Werte von K hauptsächlich durch das hohe Molekulargewicht bedingt sind.*

Mit dieser Auffassung stimmt überein, daß auch ganz andersartige Verbindungen bei erhöhtem Molekulargewicht zu hohe K-Werte annehmen. Die folgenden Beispiele beziehen sich auf ein Temperaturintervall von etwa 45--60°.

Amine[3])	K	Phenylverbindungen[4])	K
Dipropylamin	2,35	Hydrozimtsäurepropylester	2,78
Tripropylamin	2,64	Benzophenon	2,83
Triamylamin	3.12	Triphenylstibin	2,98
Dibenzylamin	2,88	Triphenylphosphin . . .	3,40

Eine befriedigende Erklärung dieser Zahlen existiert bis jetzt nicht. Wendet man auf sie das im vorangehenden Paragraphen entwickelte Rechenverfahren an, so ergeben sich für x Werte, die erheblich unter 1 liegen, also keine Assoziation, sondern ganz im Gegenteil eine starke Dissoziation anzeigen würden. Von einer Dissoziation kann aber bei den genannten Substanzen aus chemischen Gründen absolut keine Rede sein. Auch die von Guye[5]) ausgesprochene Ansicht, daß Untersuchungen über die Oberflächenspannung nur den Zustand der Teilchen in der Oberfläche, nicht aber den im Innern der Flüssigkeit erschließen, reicht zur Erklärung nicht aus, denn sonst müßte man annehmen, daß die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Stoffes sich in der Oberflächenschicht total veränderten.

Ausgedehnte Untersuchungen über K, die sich über einen mehrere hundert Grad umfassenden Temperaturbereich erstrecken, hat Jaeger[6]) ausgeführt. Angenäherte Konstanz von K tritt beispielsweise bei folgenden Verbindungen ein.

[1]) Ramsay u. Aston, Ph. Ch. **15**, 101 (1894).
[2]) Walden u. Swinne, Ph. Ch. **82**, 279 (1913).
[3]) Turner u. Merry, Soc. **97**, 2073 (1910).
[4]) Walden u. Swinne, Ph. Ch. **79**, 700 (1912).
[5]) Journ. de Chim. physique **9**, 505 (1911).
[6]) Z. a. Ch. **101**, 1 (1917). Die Angaben weichen von jenen anderer Autoren oft erheblich ab.

		Temperaturbereich	K
Chloroform	$CHCl_3$	− 22° bis + 55°	2,06
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	− 20° „ + 86°	2,16
Acetylentetrachlorid . .	$C_2H_2Cl_4$	− 21° „ + 128°	2,36
Acetylentetrabromid . .	$C_2H_2Br_4$	− 21° „ + 176°	2,51
Acetessigester	$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$	− 20° „ + 176°	2,19
Cyanessigester	$CNCH_2CO_2C_2H_5$	17° „ + 201°	1,88
Malonsäureester	$CH_2(CO_2C_2H_5)_2$	− 20° „ + 171°	2,52
Aethylamin	$C_2H_5NH_2$	− 74° „ + 10°	1,25
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	− 21° „ + 45°	1,69
Tripropylamin	$(C_3H_7)_3N$	71° „ + 150°	2,41
Zyklohexan	C_6H_{12}	+ 9° „ + 80°	3,22
p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	+ 60° „ + 167°	1,83
o-Chlornitrobenzol . . .	$C_6H_4Cl(NO_2)$	+ 31° „ + 209°	2,16
Benzoesäureester	$C_6H_5CO_2C_2H_5$	− 20° „ + 200°	2,29
Zimtsäureester	$C_6H_5CHCHCO_2C_2H_5$	+ 26° „ + 195°	2,41
Anisaldehyd	$C_6H_4(OCH_3)CHO$	0° „ + 210°	2,06

Die Werte von K erheben sich bei den nichtassoziierten Verbindungen meistens wohl etwas über den Normalbetrag 2,12; die Ueberschreitungen sind aber mit Ausnahme des ganz aus dem Bild fallenden Zyklohexans nicht übermäßig. Merkwürdig ist nur, daß viele andere Stoffe, die diesen Verbindungen sogar sehr nahe stehen und manchmal einfacher als sie konstituiert sind, sich ganz regelwidrig verhalten. Ihr Wert von K, der nicht konstant und zunächst zu hoch ist, sinkt mit steigender Temperatur, geht dabei jedoch erheblich unter den Normalbetrag herunter. Siehe die Tabelle auf Seite 203.

Diese Substanzen wären also bei niederer Temperatur dissoziiert, und bei höherer wandelte sich die Dissoziation in eine Assoziation um. Auch müßte man annehmen, daß in Stoffen wie das Aceton oder das Butylamin die Assoziation sich mit steigender Temperatur erhöhte. Vom chemischen Standpunkte aus lassen sich solche Auffassungen nicht verfechten.

Nach Walden und Swinne[1]) besitzt K *additiven Charakter* und läßt sich für nichtassoziierte Flüssigkeiten angenähert nach der Formel:

$$K_{100} = 0{,}011\,(\Sigma \sqrt{A}) + 1{,}90$$

[1]) Ph. Ch. 82, 271 (1913).

		Temperaturbereich	K
Tetrachlorkohlenstoff .	CCl_4	-18^0 bis $+55^0$	2,6 → 1,75
Essigester	$CH_3CO_2C_2H_5$	-74^0 „ $+77^0$	2,50 → 1,30
Aether	$(C_2H_5)_2O$	-75^0 „ $+29^0$	2,16 → 1,70
Benzol	C_6H_6	$+5^0$ „ $+75^0$	2,78 → 1,85
Toluol	$C_6H_5CH_3$	-71^0 „ $+109^0$	3,40 → 1,76
Acetophenon	$C_6H_5COCH_3$	-25^0 „ $+200^0$	2,99 → 1,61
Aceton	CH_3COCH_3	-73^0 „ $+54^0$	1,81 → 1,57
Methylpropylketon . .	$CH_3COC_3H_7$	-74^0 „ $+99^0$	2,13 → 1,73
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	21^0 „ $+71^0$	1,82 → 1,02

berechnen. In der Formel, welche sich auf die Temperatur 100^0 bezieht, bedeutet $\Sigma\sqrt{A}$ die Summe der Quadratwurzeln aus den Atomgewichten A der das betreffende Molekül bildenden Atome. Die beiden Autoren zeigen bei dieser Gelegenheit, daß der Temperaturkoeffizient der molekularen Kohäsion sich durch größere Temperaturkonstanz auszeichnet und sich einer ähnlichen Formel unterwirft.

Die Zähigkeit.

§ 86. **Die Konstante der inneren Reibung.** Die Kraft, welche sich der seitlichen Verschiebung von Flüssigkeiten entgegenstellt, wird durch eine physikalische Konstante charakterisiert, die von allen mechanischen Einflüssen befreit ist. Befinden sich zwei Schichten vom Flächeninhalt q im Abstand x parallel einander gegenüber, so muß, damit die eine relativ zur anderen eine Geschwindigkeit u annimmt, auf die erste eine Schubkraft P einwirken, die direkt proportional zu u und q und umgekehrt proportional zu x ist. Man hat also zu setzen:

$$P = \eta \frac{u}{x} q.$$

η ist konstant und mißt den Reibungswiderstand der aneinander vorbeigleitenden Flüssigkeitsteilchen. Man nennt η die innere Reibung oder die *Zähigkeit* oder *Viskosität* und den reziproken Wert $\frac{1}{\eta}$ die *Fluidität*. P wird gleich η, wenn u, x und q gleich 1 sind, und daher bedeutet η diejenige Kraft, die erforderlich ist, um zwei Schichten vom Flächeninhalt 1 im Abstand 1 mit der Geschwindigkeit 1 gegeneinander zu verrücken. Schreibt man die Formel in der Gestalt:

$$u = \frac{1}{\eta} \frac{Px}{q}$$

so erkennt man leicht, daß $\frac{1}{\eta}$ diejenige Geschwindigkeit mißt, die die eine Schicht gegenüber der anderen im Abstand 1 befindlichen unter der Einwirkung der Schubkraft 1 annimmt. Die Zähigkeit η hat die Dimension $[cm^{-1}\, g\, sec^{-1}]$ und die Fluidität $\frac{1}{\eta}$ folglich $[cm\, g^{-1}\, sec]$.

Um η zu ermitteln, läßt man die Flüssigkeit durch ein Kapillarrohr von dem Halbmesser r und der Länge l unter einem Druck p hindurchströmen und bestimmt die zum Ausfließen des Volumens v erforderliche Zeit t. Es ist dann:

$$\eta = \frac{\pi\, r^4}{8\, v\, l}\, p\, t.$$

Die Versuche werden gewöhnlich dahin vereinfacht, daß man nicht unmittelbar diesen absoluten Wert von η bestimmt, sondern nur mißt, wie vielmal größer die Durchflußzeit t der Substanz als die Durchflußzeit t_w des gleichen Volumens Wasser ist. Das Verhältnis $\frac{t}{t_w}$ heißt spezifische Zähigkeit. Die absolute Zähigkeit wird daraus durch Multiplikation mit der bekannten Zähigkeit η_w des Wassers nach der Formel:

$$\eta = \eta_w\, \frac{t}{t_w}$$

berechnet. Meistens arbeitet man so, daß die Flüssigkeit unter dem Druck ihres eigenen Gewichtes durch die Kapillare fließt, und dann ist die Formel:

$$\eta = \eta_w \frac{d \cdot t}{d_s \cdot t_s}$$

anzuwenden. d und d_s bedeuten die Dichten der Substanz und des Wassers. Für η_w werden gewöhnlich die von Thorpe und Rodger[1]) beobachteten

Temperatur	Zähigkeit des Wassers	
	nach Thorpe und Rodger	nach Hosking
0°	0,017 800	0,017 928
15°	0,011 366	0,011 422
20°	0,010 051	0,010 06
25°	0,008 949	0,008 926
30°	0,008 019	0,008 00
40°	0,006 588	0,006 57
50°	0,005 537	0,005 50
60°	0,004 752	0,004 69
80°	0,003 655	0,003 56
100°	0,002 945	0,002 84

[1]) Phil. Transact., London 185, A. 449 (1894). — Alle Angaben dieser Autoren sind von Stöckl umgerechnet worden; siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Auflage 1912. Wir benützen hier und im folgenden stets nur die umgerechneten Werte.

Werte benützt, doch sind nach neueren Untersuchungen von Hosking[1]) diese Zahlen etwas abzuändern.

Die Werte von η sind je nach der Natur der Substanz von sehr verschiedener Größenordnung und können mehr als das Hundertfache voneinander betragen. So ergibt bei 0° der Acetaldehyd den Wert 0,0028, das Glykol dagegen 0,5699, also eine über 200mal größere Zahl[2]). Angesichts dieser enormen Unterschiede treten bei Vergleichen die Beobachtungsfehler, welche meistens nicht ganz unerheblich sind, sehr häufig völlig in den Hintergrund.

Als Vergleichsgröße kann man η selbst wählen; da aber dabei Beziehungen zur Konstitution kaum zu erkennen sind, so sind abgeleitete Begriffe in Vorschlag gebracht worden. Man hat η, das seiner Definition gemäß sich auf die Flächeneinheit bezieht, auf solche Flächen umgerechnet, die eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Diese Flächen verhalten sich wie die Werte von $V_M^{\frac{2}{3}}$, denn man kann sie als Würfelseiten auffassen, und Würfel mit einer gleichen Anzahl von Molekülen verhalten sich wie die Molekularvolumina. Das Produkt $\eta \cdot V_M^{\frac{2}{3}}$ vergleicht also die Kräfte, die sich betätigen müssen, damit gleichviel Moleküle enthaltende Schichten der verschiedenen Stoffe sich verschieben. Thorpe und Rodger[3]) nennen dieses Produkt die molekulare Reibung. Sie bezeichnen ferner die Arbeit, die erforderlich ist, um diese Schichten um gleich viele Moleküle seitwärts zu verschieben und deren Größe durch Multiplikation von $\eta \cdot V_M^{\frac{2}{3}}$ mit $V_M^{\frac{1}{3}}$ erhalten wird, also $\eta \cdot V_M$ beträgt, als molekulare Reibungsarbeit. Das Produkt $\eta \cdot V_M$ gestattet noch eine andere Auslegung; es vergleicht Durchflußzeiten äquivalenter Mengen.

Allein diese Begriffe erfassen die Tatsachen nicht befriedigender als η selbst, und so muß man eben versuchen, auf empirischem Wege zu Vergleichsgrößen zu gelangen. Dunstan[4]), einer der Hauptforscher auf dem Gebiete der Zähigkeit, sieht in dem Quotienten $\frac{\eta}{V_M}$ eine solche und vermag mit dessen Hilfe in der Tat einiges Licht in die Zusammenhänge zu bringen. Beim Sichten des Materials fiel mir eine andere Größe auf, die noch viel geeigneter erschien, nämlich der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ aus Zähigkeit und zweiter Potenz des Molekulargewichts. Da an ihm Regelmäßigkeiten hervortreten, habe ich ihn mit den Betrachtungen verflochten.

[1]) Phil. Mag. [6] 18, 260 (1909).
[2]) Walden, Ph. Ch. 55, 281 (1906).
[3]) Phil. Transact., London 185, A. 587 (1894). Ph. Ch. 14, 361 (1894).
[4]) Ph. Ch. 51, 738 (1905).

§ 87. **Der Einfluß der Temperatur auf die Zähigkeit.** Wie schon die oben für das Wasser gegebenen Zahlen zeigen, fällt die Zähigkeit mit steigender Temperatur rasch ab. Aehnlich ist die Sachlage bei den anderen Stoffen, und so sinkt z. B. beim Tetrachlorkohlenstoff beim Uebergang von 0° auf 50° der Wert von η von 0,01347 auf 0,00654, also auf etwa die Hälfte herunter. Die Abhängigkeit von der Temperatur läßt sich bei vielen Substanzen durch die Formel von Slotte[1]):

$$\eta_t = \frac{\eta_0}{(1+\beta t)^n}$$

ausdrücken, in welcher η_t und η_0 die Zähigkeiten bei t^0 und 0^0 bedeuten und β und n Konstante sind.

Nach den Untersuchungen von Thorpe und Rodger[2]) versagt die Formel bei den Alkoholen. Bei den anderen von ihnen untersuchten Substanzen bewegt sich der Exponent n in der Nähe von 2; er steigt auf 2,755 im Acetaldehyd und sinkt auf 1,441 im Methylenchlorid. Die Werte von β erheben sich von 0,005 bis über 0,01, und im Hinblick auf den hierin sich aussprechenden großen Temperatureinfluß spielt die Vergleichstemperatur eine wichtige Rolle. Je nach der Wahl derselben stellen sich manchmal wesentliche Verschiebungen ein; so hat von den beiden Propylalkoholen[3]) bei gewöhnlicher Temperatur die Iso-Verbindung, oberhalb 30° aber die normale die höhere Zähigkeit[4]):

Temperatur	Zähigkeit des	
	Propylalkohols	Isopropylalkohols
0°	0,038 82	0,045 64
10°	0,029 17	0,032 45
20°	0,022 55	0,023 69
30°	0,017 775	0,017 55
40°	0,014 03	0,013 29
50°	0,011 28	0,010 26

Als Vergleichstemperatur wird in neuerer Zeit, wenn keine anderen Gründe dagegen sprechen, fast nur noch die Temperatur von 25° gewählt. Thorpe und Rodger stellten Betrachtungen für die Siedetemperatur an, aber weder η selbst noch $\eta \times V_M^{\frac{2}{3}}$ oder $\eta \times V_M$ verhießen

[1]) W. **20**, 257, 557 (1883). Zusammenstellung anderer Formeln: Winkelmann, Handb. d. Physik Bd. I, S. 1385 (Leipzig 1906—1908).

[2]) loc. cit. 578.

[3]) Přibram u. Handl, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien **84**, II, 738, 740 (1881). — Gartenmeister, Ph. Ch. **6**, 551 (1890).

[4]) Tabelle nach Thorpe u. Rodger, loc. cit. 572.

davon nennenswerte Vorteile. Sie griffen daher zu einem anderen Vergleichspunkt, den sie aus der Temperaturkurve ableiteten. Sie suchten solche Temperaturen auf, bei welchen die Kurven der zu vergleichenden Stoffe gleiches Gefälle, d. h. die Differentialquotienten $\frac{d\eta}{dt}$ gleichen Wert besitzen. Sie nennen dieselben „Temperaturen gleichen Gefälles"[1]) und rechnen sie für die beiden Gefälle $0{,}323 \times 10^{-4}$ und $0{,}987 \times 10^{-4}$ aus. Die gefundenen Zahlen werden als korrespondierende Temperaturen betrachtet und auf dieser Basis Atomkonstanten berechnet; tatsächliche Einblicke in die Einflüsse der Konstitution offenbarten sich aber auch auf diesem komplizierten Wege nicht.

§ 88. **Die Zähigkeit homologer Fettsäureester.** Schon die ersten Untersuchungen lehrten, daß mit größeren Molekulargewichten sehr oft höhere Zähigkeiten verknüpft sind. Přibram und Handl[2]) sprachen den Satz aus, daß in homologen Reihen im allgemeinen Zunahme der Zähigkeit und Zunahme des Molekulargewichts einander proportional sind, und Gartenmeister[3]) entwickelte die Regel, daß in homologen Reihen die Zähigkeit proportional dem Quadrat des Molekulargewichts ist. Das Tatsachenmaterial, das diesen Forschern zur Verfügung stand, war jedoch nicht umfangreich genug, um ihren Betrachtungen ein sicheres Fundament zu gewährleisten, und insbesondere fehlten Aufschlüsse über das Verhalten höhermolekularer Verbindungen. Aus neueren Untersuchungen, die bestrebt sind, diese Lücken auszufüllen, geht hervor, daß nur der Regel von Gartenmeister Berechtigung innewohnt.

Die Zähigkeit homologer Verbindungen steigt im allgemeinen viel rascher an als das Molekulargewicht; noch schneller wachsen daher die molekulare Viskosität und Viskositätsarbeit, die folglich noch weniger einen additiven Charakter zur Schau tragen. Weder der Anstieg von η noch der von $\eta \times V_M^{\frac{2}{3}}$ oder $\eta \times V_M$ verrät irgendwelche Neigung zur Konstanz. Viel günstiger liegen die Verhältnisse bei den Quotienten $\frac{\eta}{M}$ oder $\frac{\eta}{V_M}$, bei denen der Anstieg nur langsam erfolgt, und am regelmäßigsten sind sie bei dem Gartenmeisterschen Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$, der über mehrere Glieder weg sich kaum ändert. In den Anfangsgliedern ist er meist etwas zu hoch, senkt sich dann rasch auf eine Konstante und erhebt sich in den hochmolekularen Gliedern allmählich wieder etwas.

Das Bild wiederholt sich in allen bis jetzt untersuchten Reihen, zu denen hauptsächlich die Fettsäureester gehören. Zahlreiche höhermole-

[1]) loc. cit. 625. Temperatures of equal slope.

[2]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien 84, II, 783 (1881).

[3]) Ph. Ch. 6, 540 (1890).

kulare Vertreter der Fettsäureester wurden von Dunstan, Thole und Benson[1]) untersucht, und die Angaben dieser Autoren dienten zur Berechnung der in den folgenden Tabellen sich findenden Werte der Quotienten $\frac{\eta}{M}$ und $\frac{\eta}{M^2}$, von welchen aus Gründen der Anschaulichkeit der erstere noch mit 10^5, der letztere mit 10^7 multipliziert wurde.

Aethylester einbasischer Karbonsäuren		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \cdot 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Ameisensäureester[2]) . .	$HCO_2C_2H_5$	0,003 82	5,2	7,0
Essigsäureester[3]) . . .	$CH_3CO_2C_2H_5$	0,004 19	4,8	5,4
Propionsäureester[2]) . .	$C_2H_5CO_2C_2H_5$	0,005 02	4,9	4,8
Buttersäureester . . .	$C_3H_7CO_2C_2H_5$	0,006 35	5,5	4,7
Valeriansäureester . .	$C_4H_9CO_2C_2H_5$	0,007 59	5,8	4,5
Capronsäureester . . .	$C_5H_{11}CO_2C_2H_5$	0,009 29	6,4	4,5
Oenanthsäureester . .	$C_6H_{13}CO_2C_2H_5$	0,011 1	7,0	4,4
Caprylsäureester . . .	$C_7H_{15}CO_2C_2H_5$	0,013 8	8,0	4,7
Pelargonsäureester . .	$C_8H_{17}CO_2C_2H_5$	0,016 91	9,1	4,9
Laurinsäureester . . .	$C_{11}H_{23}CO_2C_2H_5$	0,030 8	15,4	7,7
Palmitinsäureester . .	$C_{15}H_{31}CO_2C_2H_5$	0,057 6	20,3	7,1

Ester des Butan-β-ols		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Essigsäureester . . .	$CH_3CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,006 01	5,2	4,5
Propionsäureester . .	$C_2H_5CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,006 69	5,1	4,0
Buttersäureester . . .	$C_3H_7CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,008 39	5,8	4,0
Valeriansäureester . .	$C_4H_9CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,010 1	6,4	4,0
Capronsäureester . . .	$C_5H_{11}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,012 7	7,4	4,3
Oenanthsäureester . .	$C_6H_{13}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,015 2	8,2	4,4
Caprylsäureester . . .	$C_7H_{15}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,018 2	9,1	4,5
Pelargonsäureester . .	$C_8H_{17}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,021 8	10,2	4,7
Undecylsäureester . .	$C_{10}H_{21}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,032 5	13,4	5,5
Laurinsäureester . . .	$C_{11}H_{23}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,038 7	15,1	5,9
Myristinsäureester . .	$C_{13}C_{27}CO_2C(CH_3)(C_2H_5)$	0,053 2	18,7	6,6

[1]) Soc. **105**, 782 (1914). C. **1914**, I, 1911.

[2]) Berechnet nach den Angaben von Thorpe u. Rodger, Phil. Transact., ndon **189**, A.71 (1897).

[3]) Dunstan, Ph. Ch. **49**, 591 (1904).

Der Wert von $\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$ beträgt bei den mittleren Gliedern im Falle der Aethylester der einbasischen Fettsäuren im Durchschnitt etwa 4,6. Handelt es sich um Ester von sekundären Alkoholen, so kann der Wert kleiner werden, wie die Ester des sekundären normalen Butylalkohols beweisen, wo er sich auf 4,3 beläuft.

Bei den Estern von hochmolekularen Alkoholen hat $\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$ durchweg einen höheren Wert, der z. B. in den mittleren Undecan-β-olestern ungefähr gleich 6,0 ist.

Ester des Undecan-β-ols		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Essigsäureester . . .	$CH_3CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,028 1	13,1	6,1
Propionsäureester . .	$C_2H_5CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,028 4	12,4	5,4
Buttersäureester . . .	$C_3H_7CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,036 2	14,9	6,2
Valeriansäureester . .	$C_4H_9CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,037 4	14,6	5,7
Capronsäureester . . .	$C_5H_{11}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,041 4	15,3	5,7
Oenanthsäureester . .	$C_6H_{13}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,049 1	17,3	6,1
Pelargonsäureester . .	$C_8H_{17}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,066 1	21,2	6,8
Undecylsäureester . .	$C_{10}H_{19}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,087 3	25,6	7,5
Laurinsäureester . . .	$C_{11}H_{23}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,096 6	27,3	7,7
Myristinsäureester . .	$C_{13}H_{27}CO_2C(CH_3)(C_9H_{19})$	0,123 3	32,2	8,4

Der höchstmolekulare Fettsäureester, der bis jetzt untersucht wurde, ist der Myristinsäure-undecan-β-olester $C_{25}H_{50}O_2$. Der Wert von $\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$ beträgt bei ihm 8,4, während er beim niederstmolekularen Ester, beim Ameisensäuremethylester, sich auf 9,2 beläuft. Der Unterschied zwischen diesen beiden extremen Gliedern ist also nur gering. Die dazwischenliegenden Glieder ergeben kleinere Werte, die infolge von Isostrukturen, wie der Propionsäure-butan-β-olester zeigt, auf 4,0 heruntergehen können.

Auch bei den Estern zweibasischer Säuren neigt der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ zur Konstanz und ist sogar von derselben Größenordnung wie bei den Estern einbasischer. Messungen der Viskosität solcher Ester wurden von Dunstan, Hilditch und Thole[1]) ausgeführt.

Der Mittelwert von $\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$ beträgt hier 7,5.

[1]) Soc. 103, 136 (1913).

Aethylester zweibasischer Karbonsäuren		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Oxalsäureester	$(CO_2C_2H_5)_2$	0,017 51	12,0	8,2
Malonsäureester	$CH_2(CO_2C_2H_5)_2$	0,018 75	11,7	7,3
Bernsteinsäureester . . .	$C_2H_4(CO_2C_2H_5)_2$	0,023 99	13,8	7,9
Glutarsäureester	$C_3H_6(CO_2C_2H_5)_2$	0,024 79	13,2	7,0
Adipinsäureester . . .	$C_4H_8(CO_2C_2H_5)_2$	0,027 68	13,7	6,8
Pimelinsäureester . . .	$C_5H_{10}(CO_2C_2H_5)_2$	0,032 79	15,2	7,0
Korksäureester	$C_6H_{12}(CO_2C_2H_5)_2$	0,040 36	17,5	7,6
Sebacinsäureester . . .	$C_7H_{14}(CO_2C_2H_5)_2$	0,050 73	20,8	8,5

§ 89. **Die Zähigkeit der Paraffine und deren Halogenderivate.** Die Reihe der homologen Paraffine bietet dieselben Züge wie die Fettsäureester dar. Der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ ist von der gleichen Größenordnung und neigt wieder zur Konstanz; in den Gliedern vom Pentan bis zum Octan, deren Viskosität von Thorpe und Rodger[1]) bestimmt wurde, bewegt er sich um die Zahl 4,0.

Paraffine		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Pentan . . .	C_5H_{12}	0,002 30	3,2	4,4
Hexan	C_6H_{14}	0,003 11	3,6	4,2
Heptan . . .	C_7H_{16}	0,003 96	4,0	3,9
Octan	C_8H_{18}	0,005 12	4,5	3,9

Die Viskosität höhermolekularer Paraffine wurde von Bartoli und Stracciati[2]) gemessen, welche die Kohlenwasserstoffe durch Destillation von Petroleum gewannen, also wohl keine ganz einheitlichen Substanzen in Händen hatten. Dies ist aber anscheinend von untergeordneter Bedeutung, denn der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ verhält sich normal.

Von den Halogenderivaten der Paraffine sind bis jetzt nur die niederen Glieder untersucht worden und zwar sowohl einfach als auch mehrfach halogenierte Vertreter. Der Halogengehalt erhöht die Zähigkeit, und jedes neu hinzukommende Halogenatom wirkt, wie sich aus den in der folgenden Tabelle aufgeführten Chlorverbindungen ergibt, in ver-

[1]) Phil. Transact., London 185, A. 452 (1894).

[2]) A. ch. [6] 7, 383 (1886). — Die in der Tabelle aufgeführten Werte von η sind aus den von diesen Autoren für die spezifische Zähigkeit gegebenen Zahlen mit den modernen Werten von η_w neu berechnet.

Paraffine		Temperatur	η	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Pentan	C_5H_{12}	21°	0,002 62	3,6	5,0
Hexan	C_6H_{14}	23,7°	0,003 20	3,7	4,3
Heptan	C_7H_{16}	24°	0.004 37	4,4	4,4
Octan	C_8H_{18}	22,2°	0,005 32	4,7	4,1
Nonan	C_9H_{20}	22,3°	0,006 24	4,9	3,8
Decan	$C_{10}H_{22}$	22,3°	0.007 81	5,5	3,7
Undecan	$C_{11}H_{24}$	22,7°	0.009 46	6,1	3,9
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	23,3°	0,011 55	6,8	4,0
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	23,3°	0,015 25	8,3	4,5
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	21,9°	0,021 69	10,9	5,5
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	22°	0,028 58	13,5	6,4
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	22,2°	0,036 28	16,0	7,1

stärktem Grade. Der Einfluß der verschiedenen Halogene ist sehr verschieden, am größten beim Jod und am kleinsten beim Chlor.

Halogenderivate von Paraffinen[1])		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Methyljodid	CH_3J	0,004 80	3,4	2,4
Aethyljodid	C_2H_5J	0,005 66	3,6	2,3
Propyljodid	C_3H_7J	0,007 06	4,2	2,4
Aethylbromid	C_2H_5Br	0,003 85	3,5	3,2
Propylbromid	C_3H_7Br	0,004 99	4,1	3,3
Propylchlorid	C_3H_7Cl	0,003 43	4,4	5,6
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	0,004 25	5,0	5,9
Chloroform	$CHCl_3$	0,005 45	4,6	3,8
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	0,009 12	5,9	3,9
Aethylenchlorid	CH_2ClCH_2Cl	0,007 87	8,0	8,0
Tetrachloräthan	$CHCl_2CHCl_2$	0,016 14	9,6	5,7
Pentachloräthan	$CHCl_2CCl_3$	0,021 71	10,7	5,3

[1]) Tetrachloräthan und Pentachloräthan nach **Herz u. Rathmann**, Z. El. Ch. **19**, 589 (1913). Die übrigen Stoffe nach den korrigierten Angaben von **Thorpe** und **Rodger**, Phil. Transact., London **185**, A. 568, 569 (1894).

Der Quotient $\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$, der seine Größenordnung nicht verändert hat, ist bei den aufgezählten Jodverbindungen gleich groß und etwas kleiner als bei den Paraffinen. Er steigt beim Uebergang zu den Bromiden und erhöht sich noch mehr beim Uebergang zu den Chloriden. Anhäufung von Chloratomen am nämlichen Kohlenstoffatom erniedrigt ihn, und damit wird der Gedanke an das Hereinspielen eurogener Einflüsse wachgerufen.

Eurogenie machte sich hiernach dadurch bemerkbar, daß sie den Wert des Quotienten herabdrückt. Damit würde das Verhalten der Reihen homologer Alkylendihalogenide übereinstimmen, denn bei diesen ergibt das niederste Glied, in welchem allein die beiden Halogenatome am nämlichen Kohlenstoffatom haften, entgegen den sonstigen Erfahrungen, den kleinsten Wert. Die Zähigkeit solcher Dihalogenide wurde von Dunstan, Hilditch und Thole[1]) ermittelt, und die Angaben derselben dienten zur Zusammenstellung nachstehender Tabelle.

Alkylendihalogenide		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Methylenchlorid[2])	CH_2Cl_2	0,004 413	5,2	6,1
Aethylenchlorid[2])	$(CH_2)_2Cl_2$	0,007 495	7,6	7,7
Trimethylenchlorid	$(CH_2)_3Cl_2$	0,008 697	7,7	6,8
Pentamethylenchlorid	$(CH_2)_5Cl_2$	0,015 947	11,3	8,0
Methylenbromid	CH_2Br_2	0,012 25	7,0	4,1
Aethylenbromid	$(CH_2)_2Br_2$	0,016 05	8,5	4,5
Trimethylenbromid	$(CH_2)_3Br_2$	0,017 90	8,9	4,4
Pentamethylenbromid	$(CH_2)_5Br_2$	0,030 40	13,2	5,7

§ 90. **Die Zähigkeit von Hydroxylverbindungen.** Besondere Verhältnisse herrschen bei den Hydroxylverbindungen. Die Alkohole offenbaren ihre Eigenart einerseits dadurch, daß sie sich der Slotteschen Formel (§ 87) nicht fügen, anderseits dadurch, daß der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ bei ihnen viel zu hoch ausfällt. Dessen Wert ist etwa 10mal größer als sonst, und daraus kann man schließen, daß auch die Zähigkeit selbst 10mal zu groß ist. Der unmittelbare Vergleich der Alkohole mit den

[1]) Soc. **103**, 137, 138 (1913).

[2]) Die Werte von η_{25} weichen von den von Thorpe und Rodger angegebenen erheblich ab; das ändert aber an der Tatsache, daß Methylenchlorid den kleinsten Quotienten liefert, nichts.

Aethern, z. B. des Butylalkohols mit dem Aethyläther, welcher in die folgende Tabelle mit aufgenommen ist, bestätigt diese Auffassung.

Primäre Alkohole[1])		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Methylalkohol	$CH_3 \cdot OH$	0,005 58	17,4	54,4
Aethylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$	0,010 93	23,7	51,5
Propylalkohol	$C_3H_7 \cdot OH$	0,020 18	33,6	55,9
Butylalkohol	$C_4H_9 \cdot OH$	0,026 08	35,2	47,5
Amylalkohol	$C_5H_{11} \cdot OH$	0,037 74	42,8	48,6
Hexylalkohol	$C_6H_{13} \cdot OH$	0,043 7	42.8	41,9
Heptylalkohol	$C_7H_{15} \cdot OH$	0,056 8	48,9	42,1
Octylalkohol	$C_8H_{17} \cdot OH$	0,072 15	55,4	42,6
Aethyläther	$C_2H_5OC_2H_5$	0,002 34	3,2	4,3

Nicht nur die primären, sondern auch alle anderen Arten Alkohole besitzen zu hohe Viskosität. Als Beleg sei die Reihe homologer Methyl-alkyl-karbinole, welche von Dunstan und Thole[2]) untersucht wurde, angeführt. Der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ ist hier ebenfalls 10mal zu groß.

Sekundäre Alkohole		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \times 10^5$	$\frac{\eta}{M^2}$ 10^7
Isopropylalkohol	$(CH_3)_2CH \cdot OH$	0,020 6	34,3	57,1
Methyl-propyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_3H_7)CH \cdot OH$	0,030 9	35,1	39,8
Methyl-butyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_4H_9)CH \cdot OH$	0.039 8	39,0	38,1
Methyl-amyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_5H_{11})CH \cdot OH$	0,050 6	43,6	37,5
Methyl-hexyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_6H_{13})CH \cdot OH$	0,065 5	50,3	38,6
Methyl-heptyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_7H_{15})CH . OH$	0,082 8	57,4	39,8
Methyl-octyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_8H_{17})CH \cdot OH$	0,101 0	63,8	40,3
Methyl-nonyl-karbinol . .	$(CH_3)(C_9H_{19})CH \cdot OH$	0.122 8	71,3	41,4

Der Urheber dieser übermäßig gesteigerten Zähigkeit ist unzweifelhaft das Hydroxyl, denn auch die Karbonsäuren liefern viel zu hohe Werte für den Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$.

[1]) Hexyl-, Heptyl- und Octylalkohol nach Dunstan, Thole und Benson, Soc. **105**, 782 (1914). C. **1914**, I, 1911. — Die übrigen Substanzen nach Thorpe u. Rodger, resp. Landolt-Börnstein, S. 77, 79 (1912).

[2]) Soc. **103**, 130 (1913). Daselbst weitere Beispiele.

Karbonsäuren[1]		η_{25}	$\frac{\eta}{M} \cdot 10^5$	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Ameisensäure	$HCO \cdot OH$	0,016 22	35,2	76,6
Essigsäure	$CH_3CO \cdot OH$	0,011 31	18,8	31,4
Propionsäure	$C_2H_5CO \cdot OH$	0,010 31	13,9	18,8
Buttersäure	$C_3H_7CO \cdot OH$	0,014 22	16,1	18,3
Milchsäure[2])	$CH_3CH(OH)CH \cdot OH$	0,403 30	447,8	497,2

Das Anfangsglied der Reihe homologer Fettsäuren, die Ameisensäure, ergibt einen Wert, der sogar den der Alkohole noch weit übertrifft. Sie und ebenso noch die Essigsäure haben eine dermaßen abnorm gesteigerte Zähigkeit, daß bei ihnen η nicht mehr wie sonst mit wachsendem Molekulargewicht zunimmt. Sehr überzeugend tritt der Einfluß des Hydroxyls an der Milchsäure hervor, welche dank der Gegenwart des zweiten Hydroxyls völlig aus dem Rahmen herausfällt und einen 27mal größeren Quotienten als die Propionsäure hat.

§ 91. **Viskosität und Assoziation.** Der eigentümliche Einfluß des Hydroxyls, der die Alkohole und Säuren weit von den Aethern und Estern abrückt, weist mit aller Entschiedenheit auf eine Beziehung zur Assoziation hin. Die Frage nach dem Zusammenhang von Viskosität und Assoziation wurde von Dunstan[3]) aufgeworfen und auf die Weise in Angriff genommen, daß er einstweilen als orientierende Größe den Quotienten $\frac{\eta}{V_M}$ betrachtete, den er aus Zweckmäßigkeitsgründen noch mit 10^6 multiplizierte. Tatsächlich ist dieser Quotient bei stark assoziierten Substanzen von bedeutend höherer Größenordnung als gewöhnlich; leider erreicht er aber auch bei manchen anderen Stoffen, die kaum oder nur schwach assoziiert sind, ebenfalls hohe Werte und ist daher kein zuverlässiges Erkennungsmittel der Assoziation. Diese Unsicherheit haftet dem von uns seither benützten Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ in viel geringerem Grade an, wie man leicht konstatiert, wenn man beide Quotienten einander gegenüberstellt und die Substanzen nach steigenden Werten von $\frac{\eta}{M^2}$ ordnet.

Glykol und Milchsäure steigern beide Quotienten ins Extreme; auch Wasser ruft bei beiden sehr hohe Werte hervor. Hingegen versagt der

[1]) Nach Thorpe und Rodger, Phil. Transact., London **184**, A. 570 (1894). Landolt-Börnstein, S. 80 (1912).

[2]) Dunstan, Ph. Ch. **51**, 735 (1905). Hochmolekulare Säuren bis zur Stearinsäure, Soc. **107**, 667 (1915). C. **1905**, II, 317.

[3]) Ph. Ch. **51**, 738 (1905).

		$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$	$\frac{\eta}{V_M} \times 10^5$
Aethyljodid	C_2H_5J	2,3	69,7
Aethylbromid . . .	C_2H_5Br	3,2	51,2
Chloroform	$CHCl_3$	3,8	67,5
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	3,9	93,9
Hexan	C_6H_{14}	4,2	23,7
Aethyläther	$(C_2H_5)_2O$	4,3	22,4
Aethylenbromid . .	CH_2BrCH_2Br	4.5	183,9
Aethylacetat . . .	$CH_3CO_2C_2H_5$	5,4	42,5
Acetylchlorid[1] . .	CH_3COCl	6,3	54,1
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	6,3	60,1
Aethylenchlorid . .	CH_2ClCH_2Cl	8,0	99,2
Aceton[1]	CH_3COCH_3	9,4	42,7
Epichlorhydrin[1] . .	$CH_2ClCHCH_2$ └O┘	12,0	130,6
Essigsäure	CH_3CO_2H	31,4	197
Aethylalkohol . . .	C_2H_5OH	51,5	186
Methylalkohol . . .	CH_3OH	54,4	137
Ameisensäure . . .	HCO_2H	76,6	428
Wasser	H_2O	275	494
Glykol	$CH_2(OH)CH_2OH$	450	3 102
Milchsäure	$CH_3CH(OH)CO_2H$	497	5 401

Dunstansche Quotient beim Aethylenbromid, bei welchem er, obwohl die Substanz sicher bedeutend weniger assoziiert ist als der Methylalkohol, beträchtlich größer wird als bei letzterem. Auch sonst vertragen sich seine Werte, wenn man sich in Einzelheiten einläßt, nicht gut mit den Erfahrungen; so ist es wenig wahrscheinlich, daß das Epichlorhydrin so hoch assoziiert ist, daß dasselbe neben den Methylalkohol zu stellen wäre. Der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ deckt sich viel besser mit den allgemeinen Ansichten über den Grad der Assoziation; das Aethylenbromid nimmt keine Ausnahmestellung mehr ein und entfernt sich ebenso wie das Epichlorhydrin sehr weit von allen Alkoholen und Säuren.

Einen weiteren Prüfstein bilden die aliphatischen Nitrile, z. B. Aceto- und Propionitril. Deren Assoziation verrät sich durch den Quotient $\frac{\eta}{V_M}$

[1]) Walden, Ph. Ch. 55, 222 usw. (1906).

so gut wie gar nicht, während der Wert von $\frac{\eta}{M^2}$ ziemlich erhöht ist und auf eine Mittelstellung zwischen den stark und den nicht assoziierten Substanzen hinweist. Einführung von Karbalkoxyl in das Acetonitril ändert die Größenordnung dieses Wertes nur wenig, treibt aber den Dunstanschen Quotienten hoch hinauf und in das Gebiet der Hydroxylverbindungen hinein. Beim Milchsäurenitril schnellen, weil hier ein Hydroxyl zugegen ist, beide Quotienten in die Höhe. Die nachfolgende Tabelle[1]) beleuchtet diese Verhältnisse und zeigt noch einige andere interessante Fälle. Die Schwefelsäure gibt einen ungeheuren Wert für $\frac{\eta}{M^2}$, ihr Ester jedoch eine ganz normale Zahl. Auch der Salpetersäureester verhält sich normal; das Nitromethan, das assoziiert ist, liefert wieder einen erhöhten Wert.

		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$	$\frac{\eta}{V_M} \cdot 10^6$
Acetonitril	$NC \cdot CH_3$	0,003 46	20,5	65,7
Cyanessigsäureäthylester .	$NC \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	0,025 0	19,5	233,5
Cyanessigsäuremethylester	$NC \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$	0,026 1	26,6	296,7
Propionitril	$NC \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,004 13	13,6	58,4
Milchsäurenitril	$NC \cdot CH(OH) \cdot CH_3$	0,022 2	44,0	307,5
Schwefligsäureäthylester .	$SO(OC_2H_5)_2$	0,008 39	4,4	65,4
Schwefelsäureäthylester .	$SO_2(OC_2H_5)_2$	0,016 0	6,7	121,7
Schwefelsäure[2])	$SO_2(OH)_2$	1,061 60	1103,7	19 777
Salpetersäureäthylester .	$NO_2(OC_2H_5)$	0,004 97	6,0	60,1
Nitromethan	CH_3NO_2	0,006 19	16,6	114,6
d-Weinsäureäthylester[3]) .	$CH(OH)CO_2C_2H_5$ $CH(OH)CO_2C_2H_5$	1,457	343	8465

§ 92. **Die Zähigkeit von Aminen.** Analog dem Hydroxyl, nur in abgeschwächtem Maße, steigert auch die Aminogruppe die Zähigkeit in spezifischer Weise. Dies tritt an den erhöhten Werten, welche der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ bei primären Aminen hat, deutlich hervor. Sekundäre und tertiäre Amine ergeben niedrigere Werte, und die folgende Zusammen-

[1]) Die Zahlen sind berechnet aus den Angaben von Walden, Ph. Ch. **55**, 223 usw. (1906).

[2]) Dunstan und Wilson, Soc. **91**, 85 (1907). Die Säure ist 99,924 prozentig.

[3]) Thole, Soc. **103**, 25 (1913).

stellung zeigt, daß mit zunehmendem Ersatz des Aminwasserstoffs durch Alkyl die Wirksamkeit des dreiwertigen Stickstoffs schließlich erlischt. Die Angaben über die Zähigkeit entstammen der Arbeit von Mussel, Thole und Dunstan[1]).

Amine		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$	$\frac{\eta}{V_M} \times 10^6$
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	0,003 53	10,1	42,7
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	0,006 81	12,7	70,7
Diäthylamin	$(C_2H_5)_2NH$	0,003 67	6,9	35,1
Triäthylamin	$(C_2H_5)_3N$	0,003 63	3,5	26,0
Formamid[2])	$HCONH_2$	0,032 02	157,8	801,9

Einem großen Wert des Quotienten begegnen wir beim Formamid, dessen starke Assoziation sich auf diese Weise trefflich kennzeichnet. Wie beim Molekularvolumen so offenbaren auch hier die Säureamide ein ganz anderes Verhalten wie die Alkylamine.

Stärker assoziiert als die Monamine sind die Diamine. Einige Vertreter derselben sind von Dunstan, Hilditch und Thole[3]) untersucht worden.

Diamine		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$	$\frac{\eta}{V_M} \cdot 10^6$
Aethylendiamin ..	$NH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot NH_2$	0,015 4	42,6	230
Trimethylendiamin .	$NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2$	0,018 0	32,8	215
Tetramethylendiamin	$NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2$	0,019 15	24,7	182
Pentamethylendiamin	$NH_2 \cdot CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2 \cdot NH_2$	0,023 50	22,5	201

Entgegen der Regel fällt bei ihnen der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ mit steigendem Molekulargewicht stark ab, und hieraus darf man vielleicht den Schluß ziehen, daß die Entfernung der Aminogruppen voneinander eine wichtige Rolle spielt, und daß die Vergrößerung dieser Entfernung ein die Zähigkeit und die Assoziation vermindernder Faktor ist.

§ 93. **Die Zähigkeit isomerer Stoffe.** Zwischen Viskosität und Molekularvolumen bestehen viele Anklänge, die sich darin äußern, daß gewisse Einflüsse, welche die eine Eigenschaft erhöhen, die andere er-

[1]) Soc. **101**, 1011 (1912).
[2]) Walden, Ph. Ch. **55**, 230 (1906).
[3]) Soc. **103**, 138 (1913).

niedrigen. Um diese Einflüsse kennen zu lernen, vergleicht man am zweckmäßigsten isomere Stoffe miteinander. Für den Vergleich sind aber nur solche Substanzen ohne weiteres geeignet, bei welchen die Temperaturkurven einen einigermaßen normalen Verlauf nehmen und sich nicht durchschneiden. Es scheiden somit die Alkohole aus der allgemeinen Betrachtung aus; wie nachstehende Tabelle zeigt, sind bei ihnen die Verhältnisse bei 25 ° ganz andere als etwa bei 80 °.

Isomere Hydroxylverbindungen[1]		η_{25}	η_{80}	η_{100}
Propylalkohol . . .	$CH_3CH_2CH_2 \cdot OH$	0,020 18	0,006 32	
Isopropylalkohol . .	$(CH_3)_2CH \cdot OH$	0,020 63	0,005 25	
Butylalkohol	$CH_3CH_2CH_2CH_2 \cdot OH$	0,026 08	0,007 66	0,005 40
Isobutylalkohol . . .	$(CH_3)_2CHCH_2 \cdot OH$	0,033 85	0,007 83	0,005 27
Trimethylkarbinol . .	$(CH_3)_3C \cdot OH$	0,047 44	0,006 04	
Buttersäure	$CH_3CH_2CH_2 \cdot CO_2H$	0,014 22	0,006,79	0,005 51
Isobuttersäure . . .	$(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$	0,012 23	0,006 14	0,005 01

Die störende Ursache ist die Assoziation, die bei den verschiedenen Alkoholen sich mit der Temperatur ungleich verschiebt. Bei höherer Temperatur wird die Assoziation geringer; erst dann dringen die anderen Einflüsse der Konstitution deutlich durch und werden die Substanzen richtig vergleichbar. Isopropylalkohol und Trimethylkarbinol sinken gegen ihre Isomere, die sie bei 25° noch übertreffen, immer mehr ab und beweisen damit, daß *Methylhäufung die Zähigkeit erniedrigt.* Das gleiche beweist auch der Isobutylalkohol, der erst bei etwa 90 ° seinem unverzweigten Isomeren weicht. Andersartige bestätigende Hydroxylverbindungen sind die beiden Buttersäuren, die schon bei gewöhnlicher Temperatur im richtigen Verhältnis zueinander stehen.

Der erniedrigende Einfluß der Methylhäufung kommt bei nicht oder kaum assoziierten Substanzen in der Regel klar zum Vorschein. Teilnahme anderer Eurogene an der Häufung scheint, soweit man aus dem bis jetzt gesammelten Material Schlüsse ziehen kann, in gleichem Sinne zu wirken.

Ob außer der Assoziation noch andere den Anklang an das Molekularvolumen verschleiernde Ursachen bestehen, ist vorläufig nicht feststellbar. Eine Klasse von Stoffen, in welcher der Anklang verwischt ist,

[1]) Nach Thorpe und Rodger, Phil. Transact., London 185, A. 570, 572 (1894).

Zähigkeit bei Methylhäufung.

Häufungseinflüsse des Methyls[1]		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2}$
Hexan	$CH_3CH_2CH_2 \cdot C_3H_7$	0,003 11	4,2
Isohexan	$(CH_3)_2CH \cdot C_3H_7$	0,002 93	3,9
Heptan	$CH_3CH_2CH_2 \cdot C_4H_9$	0,003 96	3,9
Isoheptan	$(CH_3)_2CH \cdot C_4H_9$	0,003 66	3,6
Propylchlorid	$CH_3CH_2CH_2 \cdot Cl$	0,003 43	5,6
Isopropylchlorid	$(CH_3)_2CH \cdot Cl$	0,003 14	5,1
Propylbromid	$CH_3CH_2CH_2 \cdot Br$	0,004 99	3,3
Isopropylbromid	$(CH_3)_2CH \cdot Br$	0,004 66	3,1
Propyljodid	$CH_3CH_2CH_2 \cdot J$	0,007 06	2,4
Isopropyljodid	$(CH_3)_2CH \cdot J$	0,006 62	2,3
Aethylenchlorid	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	0,007 87	8,0
Aethylidenchlorid	$CH_3 \cdot CHCl_2$	0,004 74	4,8
Buttersäureäthylester[2]	$CH_3CH_2CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	0,006 35	4,7
Isobuttersäureäthylester[3]	$(CH_3)_2CH \cdot CO_2C_2H_5$	0,005 57	4,1
Glutarsäureäthylester[2]	$C_2H_5O_2C \cdot CH_2CH_2CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	0,024 79	7,0
Dimethylmalonsäureäthylester[3]	$(CH_3)_2C(CO_2C_2H_5)_2$	0,019 5	5,5

Isomere Ketone		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Methylpropylketon	$CH_3 \cdot COC_3H_7$	0,004 73	6,4
Diäthylketon	$C_2H_5 \cdot COC_2H_5$	0,004 42	6,0
Methylbutylketon	$CH_3 \cdot COC_4H_9$	0,005 84	5,8
Aethylpropylketon	$C_2H_5 \cdot COC_3H_7$	0,005 50	5,5
Methylamylketon	$CH_3 \cdot COC_5H_{11}$	0,007 66	5,9
Dipropylketon	$C_3H_7 \cdot COC_3H_7$	0,006 85	5,3

[1]) Im wesentlichen zusammengestellt nach den korrigierten Angaben von Thorpe und Rodger, loc. cit.
[2]) Dunstan, Hilditch, Thole, Benson, Soc. **103**, 136 (1913). **105**, 782 (1914).
[3]) Thole, Soc. **105**, 2004 (1914). C. **1914**, II, 1304.

sind die Ketone, denn die Methylketone haben keine kleinere, sondern eine größere Zähigkeit als ihre Isomeren. Daß nur Assoziationseinflüsse hieran schuld sind, ist deshalb sehr wohl möglich, weil schon das Aceton trotz seiner Methylhäufung diesen Einflüssen nicht auszuweichen vermag und für den Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ den bereits erhöhten Wert 9,4 ergibt. Die Zähigkeit einer Reihe von Ketonen wurde von Thole[2]) neu bestimmt.

Schöne Anklänge an das Molekularvolumen finden sich bei metameren Säureestern und Aethern. Bei den Säureestern haben, wie schon Gartenmeister[1]) konstatierte, einerseits die Methylester, anderseits die Ameisensäureester die größte Zähigkeit. Bei den Aethern scheint gleichfalls die Methylverbindung bevorzugt (vgl. § 11 und 12).

Metamere Verbindungen[3])		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Propionsäuremethylester	$C_2H_5CO_2 \cdot CH_3$	0,004 37	5,6
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2 \cdot C_2H_5$	0,004 19	5,4
Buttersäuremethylester	$C_3H_7CO_2 \cdot CH_3$	0,005 46	5,2
Propionsäureäthylester	$C_2H_5CO_2 \cdot C_2H_5$	0,005 06	4,9
Caprylsäuremethylester[4])	$C_7H_{15}CO_2 \cdot CH_3$	0,012 6	5,0
Oenanthsäureäthylester	$C_6H_{13}CO_2 \cdot C_2H_5$	0,011 1	4,4
Ameisensäurepropylester	$HCO_2 \cdot C_3H_7$	0,004 93	6,4
Essigsäureäthylester	$CH_3CO_2 \cdot C_2H_5$	0,004 19	5,4
Methylpropyläther	$CH_3 \cdot OC_3H_7$	0,002 48	4,5
Diäthyläther	$C_2H_5 \cdot OC_2H_5$	0,002 34	4,3

§ 94. **Der Einfluß von Ringschlüssen auf die Zähigkeit.** Wie die Ringschlüsse das Molekularvolumen erniedrigen, so erhöhen sie die Zähigkeit. Untersuchungen über die eintretenden Zunahmen sind von Thole[5]) ausgeführt worden. Die nachstehenden Werte der Konstanten η sind seiner Arbeit entnommen.

---

[1]) Gartenmeister, Ph. Ch. **6**. 530 (1890).

[2]) Soc. **105**, 2004 (1914).

[3]) Hauptsächlich nach den Angaben von Thorpe und Rodger, Phil. Transact., London **189**, A. 71 (1897).

[4]) Dunstan, Thole und Benson, Soc. **105**, 782 (1914).

[5]) Soc. **105** 2004 (1914). C. **1914**, I, 1304.

Einfluß von Ringschlüssen		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2}$
Hexan	$CH_2-CH_2-CH_2$	0,003 11	4,2
Zyklohexan	$CH_2-CH_2\ \ CH_2$	0,008 94	12,6
Methylpropylketon	CH_2-CH_2-CO	0,004 73	6,4
Zyklopentanon	$CH_2\ \cdots CH_2$	0,010 7	15.1
Methylbutylketon	CH_2-CH_2-CO	0,005 84	5,8
Zyklohexanon	$CH_2-CH_2\ \ CH_2$	0,028 0	29,1
Methylamylketon	$CH_2-CH_2-CH_2-CO$	0,007 66	5,9
Zykloheptanon	$CH_2-CH_2\ \ \ \ CH_2$	0,025 9	20,6
Isobuttersäureäthylester	$CH_2-CH\cdot CO_2C_2H_5$	0,005 57	4,1
Zyklopropankarbonsäureäthylester	CH_2	0,009 8	7,5
Dimethylmalonsäureäthylester	$CH_2-C(CO_2C_2H_5)_2$	0,019 5	5,5
Zyklopropan-1,1-dikarbonsäureester	CH_2	0,023 6	6,8
α-Methylbuttersäureäthylester	$CH_2-CH\cdot CO_2C_2H_5$	0,006 75	4,0
Zyklobutankarbonsäureäthylester	$CH_2\ \ CH_2$	0,009 96	6.1
α-Aethylvaleriansäureäthylester	$CH_2-CH_2-CH\cdot CO_2C_2H_5$	0,009 05	3,6
Zyklohexankarbonsäureäthylester	$CH_2\ \ CH_2-CH_2$	0,017 9	7,3

Die angeschriebenen Formeln bedeuten die Strukturformeln der zyklischen Verbindungen und die punktierten Linien den Ort des Ringschlusses. Obwohl mit jedem Ringschluß eine freilich nur kleine Abnahme des Molekulargewichts verknüpft ist, geht doch die Zähigkeit und manchmal sogar sehr stark in die Höhe. Die Werte des Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ streben namentlich bei den zyklischen Ketonen ziemlich hoch hinauf, während sie sich bei den Estern zyklischer Karbonsäuren nur wenig erheben. Hingegen schnellen sie, wie folgende Tabelle zeigt, bei den freien Säuren wieder stark in die Höhe; eine Erscheinung, welche wohl mit der Anwesenheit des Hydroxyls zusammenhängt, und der sich die noch viel gewaltigere Steigerung beim Zyklohexanol an die Seite stellt. Zum Vergleich sind noch einige heterozyklische Substanzen, welche die Iminogruppe enthalten, beigefügt. Auch bei diesen ruft der Ringschluß beträchtliche Zunahmen des Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ hervor; sie sind jedoch von kleinerer Größenordnung als bei den genannten Hydroxylverbindungen.

		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Isobuttersäure	CH_2–CH · COOH	0,012 2	15,7
Zyklopropankarbonsäure .	CH_2	0,029 8	40,2
Methylbutylkarbinol . . .	CH_2–CH_2–CH · OH	0,039 8	38,1
Zyklohexanol	CH_2–CH_2 · CH_2	0,500	499
Diäthylamin	CH_2–NH–CH_2	0,003 11	5,8
Pyrrolidin	CH_2 ·· CH_2	0,006 97	13,8
Aethylpropylamin[1] . . .	CH_2–NH–CH_2	0,009 03	11,9
Piperidin	CH_2 · CH_2–CH_2	0,013 7	18,9

§ 95. **Die Zähigkeit ungesättigter Verbindungen.** Findet die Wegnahme von Wasserstoff nicht unter Ringschluß, sondern unter Erzeugung einer Aethylenbindung statt, so tritt umgekehrt in der Regel

Einfluß der Aethylenbindung[2])		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Hexan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$	0,003 11	4,2
Diallyl	$CH_2 : CH \cdot CH_2CH_2 \cdot CH : CH_2$	0,002 69	4,0
Propylchlorid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	0,003 43	5,6
Allylchlorid	$CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$	0,003 22	5,5
Propylbromid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$	0,004 99	3,3
Allylbromid	$CH_2 : CH \cdot CH_2Br$	0,004 81	3,3
Propyljodid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$	0,007 06	2,4
Allyljodid	$CH_2 : CH \cdot CH_2J$	0,006 97	2,5
Propyläthyläther[3]) . . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OC_2H_5$	0,003 393	4,4
Allyläthyläther[3]) . . .	$CH_2 : CH_2 \cdot CH_2OC_2H_5$	0,003 452	4,7
Propargyläther[3]) . . .	$CH : CH \cdot CH_2OC_2H_5$	0,005 268	7,5
Propylalkohol	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$	0,020 18	55,9
Allylalkohol	$CH_2 : CH \cdot CH_2OH$	0,012 65	37,5

[1]) Der für η_{25} angegebene Wert ist wohl viel zu hoch.

[2]) Die meisten Angaben nach Thorpe und Rodger, loc. cit.

[3]) Hilditch und Dunstan, Z. El. Ch. **17**, 929 (1912).

eine Verminderung der Zähigkeit ein. Sie ist aber nur klein und häufig so gering, daß der Wert von $\frac{\eta}{M^2}$ sich fast nicht ändert.

Beim Allyläthyläther hat sich η_{25} etwas vergrößert; die Zunahme ist jedoch zu unbedeutend, als daß sie gegen die Regel verstieße; sie liegt noch innerhalb der Versuchsfehler. Dagegen zeigt der Propargyläthyläther eine Zunahme, die ganz erheblich und sicher tatsächlich ist. Daraus folgt, daß die dreifache Bindung zum Unterschied von der zweifachen die Zähigkeit beträchtlich zu steigern vermag.

Abweichend von der allgemeinen Regel verhält sich der Allylalkohol, dessen Zähigkeit gegenüber der des Propylalkohols einen starken Abfall aufweist. Die Ursache dieser Störung liegt in der hohen Assoziation, welche die Vergleichbarkeit unterbindet. Bei höherer Temperatur wird der Abfall wesentlich kleiner.

Ob von end- und mittelständigen Aethylenbindungen verschiedene Wirkungen ausgehen, läßt sich vorläufig aus Mangel an Beobachtungsmaterial nicht beurteilen. Das einzige bis jetzt untersuchte Beispiel des

Einfluß konjugierter Doppelbindungen		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Isopentan[1]	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2CH_3$	0,002 23	4,3
Trimethyläthylen[1]	$(CH_3)_2C : CHCH_3$	0,002 12	4,3
Isopren[1]	$CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$	0,002 14	4,6
Zyklohexan	C_6H_{12}	0,008 94	12,6
Benzol[2]	C_6H_6	0,006 01	9,8
Zyklohexankarbonsäureäthylester	$C_6H_{11} \cdot CO_2C_2H_5$	0,017 9	7,3
Benzoesäureäthylester[2]	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	0,019 56	8,7
Aethylbenzol[3]	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,006 076	5,4
Styrol[3]	$C_6H_5 \cdot CH : CH_2$	0,011 090	10,2
Phenylacetylen[3]	$C_6H_5 \cdot C : CH$	0,008 829	8,5
Piperidin[4]	$C_5H_{10}NH$	0,013 7	18,1
Pyridin[5]	C_5H_5N	0,008 905	14,2

[1]) Thorpe und Rodger, loc. cit.
[2]) Dunstan, Hilditch und Thole, Soc. **103**, 140 (1913).
[3]) Hilditch und Dunstan, Z. El. Ch. **17**, 929 (1912).
[4]) Thole, Soc. **105**, 2004 (1914).
[5]) Walden, Ph. Ch. **55**, 281 (1906).

Trimethyläthylens spricht für die Gleichheit der Wirkung. Auch über Systeme konjugierter Doppelbindungen liegen nur wenige Erfahrungen vor; der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ scheint bei ihnen, namentlich wenn zyklische Verbindungen in Betracht kommen, größeren Schwankungen ausgesetzt zu sein.

Die Wirkung der Aethylenbindung ist von räumlichen Einflüssen abhängig. Herz und Rathmann[1]) haben dies für den Fall der beiden Dichloräthylene nachgewiesen. Die Zähigkeit der Cis-Verbindung ist ziemlich kleiner als die der Trans-Verbindung. Der Wert des Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ ist bei beiden Isomeren niedriger als bei der entsprechenden gesättigten Substanz. Die Erniedrigung ist nicht unbedeutend und wird auch bei höher chlorierten Aethylenen beobachtet.

Gechlorte Aethylene		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Aethylenchlorid . . .	$ClCH_2 \cdot CH_2Cl$	0,007 87	8,0
Cis-Dichloräthylen . .	$ClCH : CHCl$	0,003 90	4,2
Trans-Dichloräthylen .	$ClCH : CHCl$	0,004 55	4,8
Tetrachloräthan . .	$Cl_2CH \cdot CHCl_2$	0,016 14	5,7
Tetrachloräthylen . .	$Cl_2C : CCl_2$	0,008 39	3,1

Monoderivate des Benzols		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Benzol[2])	C_6H_6	0,006 01	9,8
Jodbenzol[3])	$C_6H_5 \cdot J$	0,015 09	3,6
Brombenzol[3]) . . .	$C_6H_5 \cdot Br$	0,010 50	4,3
Chlorbenzol[2]) . . .	$C_6H_5 \cdot Cl$	0,007 58	6,0
Toluol[2])	$C_6H_5 \cdot CH_3$	0,005 48	6,5
Benzoesäureäthylester[1])	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	0,019 56	8,7
Benzonitril[2])	$C_6H_5 \cdot CN$	0,012 5	11,8
Nitrobenzol[4])	$C_6H_5 \cdot NO_2$	0,018 23	12,0
Anilin[1])	$C_6H_5 \cdot NH_2$	0,037 40	43,2
Phenol[1])	$C_6H_5 \cdot OH$	0,085 0	96,0

[1]) Z. El. Cl. **19**, 589 (1913).
[2]) Dunstan, Thole und Hilditch, Soc. **103**, 140 (1913).
[3]) J. Wagner, Ph. Ch. **46**, 875 (1903).
"hole, Ph. Ch. **74**, 684 (1910).

§ 96. **Die Zähigkeit aromatischer Verbindungen.** Die Benzolderivate lassen sich ebensogut wie die aliphatischen Verbindungen mit Hilfe des Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$ charakterisieren. Beim Benzol selbst ist der Wert desselben bereits erhöht; bei den Derivaten ist er je nach der Natur des Substituenten bald kleiner, bald größer. Vergrößerungen treten insbesondere da ein, wo Assoziation hervorrufende Substituenten, wie CN, NO_2, NH_2 oder OH eingeführt sind. Siehe die untere Tabelle auf Seite 224.

Das Toluol hat trotz des größeren Molekulargewichts eine kleinere Zähigkeit als das Benzol; bei den Homologen wächst sie wieder, der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ nimmt aber zunächst immer noch ab, sinkt jedoch nicht auf den niedrigen Wert, den er bei Paraffinen hat. Bei den homologen

Homologe Reihen		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Benzol	C_6H_6	0,006 01	9,8
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	0,005 48	6,5
Aethylbenzol	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	0,006 30	5,6
Propylbenzol	$C_6H_5 \cdot C_3H_7$	0,007 90	5,4
Butylbenzol[1]	$C_6H_5 \cdot C_4H_9$	0,010 5	5,8
Chlorbenzol	$C_6H_5 \cdot Cl$	0,007 58	6,0
Benzylchlorid	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	0,012 8	8,0
β-Chloräthylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2Cl$	0,019 1	9,7
γ-Chlorpropylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CH_2Cl$	0,021 6	10,3
Benzoesäureäthylester	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	0,019 56	8,7
Phenylessigsäureäthylester	$C_6H_5 \cdot CH_2CO_2C_2H_5$	0,023 86	8,9
Hydrozimtsäureäthylester	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CO_2C_2H_5$	0,030 60	9,6
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$	0,012 5	11,8
Benzylcyanid	$C_6H_5 \cdot CH_2CN$	0,019 7	14,4
Hydrozimtsäurenitril	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CN$	0,047 7	27,7
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$	0,085 0	96,0
Benzylalkohol	$C_6H_5 \cdot CH_2OH$	0,052 85	45,2
β-Phenyläthylalkohol	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2OH$	0,075 80	50,8
γ-Phenylpropylalkohol	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CH_2OH$	0,156	84,2

[1]) Thole, Soc. **105**, 2004 (1914).

Reihen der Derivate nimmt er in der Regel von Anfang an zu. Untersuchungen solcher Reihen haben Dunstan, Hilditch und Thole ausgeführt[1]). Siehe die Tabelle auf der vorangehenden Seite.

Der Regel, daß mit steigendem Molekulargewicht der Quotient wächst, fügen sich die in der vorangehenden Tabelle aufgezählten Chloride, Ester, Nitrile und Alkohole sehr gut; nur das Phenol, das offenbar hoch assoziiert ist, fällt völlig aus dem Bild heraus. Wie hier das Hydroxyl so stört beim Anilin die Aminogruppe die normalen Beziehungen. Einführung von Alkyl in die Aminogruppe schwächt die Assoziation und damit die Störung ab, und in den tertiären Anilinen sinkt unser Quotient auf durchaus normale Werte herunter.

Aromatische Amine[2])		η_{25}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	0,037 40	43,2
Benzylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$	0,015 9	13,9
β-Phenyläthylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2NH_2$	0,030 7	20,9
γ-Phenylpropylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2CH_2CH_2NH_2$	0,039 6	21,7
Methylanilin	$C_6H_5 \cdot NH(CH_3)$	0,020 2	17,6
Dimethylanilin	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	0,012 85	8,8
Aethylanilin	$C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5)$	0,020 4	13,9
Diäthylanilin	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$	0,019 5	8,8

§ 97. **Betrachtungen bei anderen Vergleichstemperaturen.** Um die Betrachtungen auf solche Körper ausdehnen zu können, die bei 25° noch fest sind, haben verschiedene Autoren weitere höher gelegene Vergleichstemperaturen gewählt. Thole[3]) hat bei 45° gearbeitet und für η die in folgender Tabelle stehenden Zahlen gefunden. Die Angaben für Hexan und Benzol, welche den Anschluß an die früheren Betrachtungen ermöglichen, sind den Untersuchungen von Thorpe und Rodger[4]) entnommen.

Der Benzylalkohol und die verschiedenen Phenole ergeben alle stark erhöhte Werte des Quotienten $\frac{\eta}{M^2}$; diese vom Hydroxyl ausgehende Steigerung ist in der Parastellung am größten und in der Orthostellung

[1]) Soc. **103**, 140, 141 (1913).

[2]) Mussell, Thole und Dunstan, Soc. **101**, 1012 (1912).

[3]) Soc. **97**, 2601 (1910). Eine Anzahl von Anilinen untersuchte er bei 55°. Soc. **103**, 320 (1913).

[4]) Stöckl, Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen S. 78 (1912).

Phenole und Phenoläther		η_{45}	$\frac{\eta}{M^2} \times 10^7$
Hexan	C_6H_{14}	0,002 595	3,5
Benzol	C_6H_6	0,004 709	7,7
Phenol	C_6H_5OH	0,040 36	45,6
Phenylacetat . . .	$C_6H_5OCOCH_3$	0,017 99	9,7
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	0,007 409	6,3
Phenetol	$C_6H_5OC_2H_5$	0,008 249	5,5
Benzylalkohol . .	$C_6H_5CH_2OH$	0,030 08	25,7
Benzylacetat . . .	$C_6H_5CH_2OCOCH_3$	0,013 99	6,2
Benzylmethyläther .	$C_6H_5CH_2OCH_3$	0,010 28	6,9
p-Kresol	$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,056 07	48,0
m-Kresol	$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,050 57	43,3
o-Kresol	$OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,035 06	30,0
p-Chlorphenol . .	$OH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	0,060 18	36,4
m-Chlorphenol . .	$OH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	0,047 22	28,6
o-Chlorphenol . . .	$OH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	0,022 50	13,6
m-Tolylmethyläther	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,008 753	5,9
o-Tolylmethyläther .	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,008 491	5,7
p-Tolylmethyläther .	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	0,008 064	5,4

Säureamide		η_{120}	$\frac{\eta}{M^2} \cdot 10^7$
Octan	C_8H_{18}	0,002 160	1,7
Amylalkohol . . .	$C_5H_{11} \cdot OH$	0,004 564	5,9
Formamid . . .	$HCO \cdot NH_2$	0,006 59	32,5
Acetamid	$CH_3CO \cdot NH_2$	0,010 6	30,4
Propionamid . .	$C_2H_5CO \cdot NH_2$	0,010 3	19,3
Urethan	$C_2H_5OCO \cdot NH_2$	0,007 15	9,0
Formanilid . . .	$HCO \cdot NH(C_6H_5)$	0,016 5	11,3
Acetanilid . . .	$CH_3CO \cdot NH(C_6H_5)$	0,022 2	12,2
Methylacetanilid .	$CH_3CO \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$	0,008 18	3,7

am geringsten. Die Reihenfolge ist bei den Aethern der Phenole verschoben, und mit der Verätherung verschwinden zugleich auch die großen Unterschiede zwischen den Isomeren.

Eine wichtige Beobachtungsreihe, die Säureamide betrifft, haben Dunstan und Mussell[1]) bei 120° durchgeführt. Zum Vergleich seien diesen Ergebnissen die Angaben von Thorpe und Rodger über das Octan und den Amylalkohol vorangesetzt. Siehe die untere Tabelle auf der vorangehenden Seite.

In Uebereinstimmung mit der hohen Assoziation der Säureamide nimmt der Quotient $\frac{\eta}{M^2}$ sehr große Werte an, die jenen des Amylalkohols noch weit übertreffen. Werden Alkyle in die Aminogruppe eingeführt, so sinken ähnlich wie bei den Aminen die Werte ab, und im Methylacetanilid ist der Quotient verhältnismäßig recht klein geworden. Aus dieser Tatsache kann man schließen, daß die übermäßig große Zähigkeit der Säureamide in erster Linie mit der Gegenwart der Amidwasserstoffatome zusammenhängt.

§ 98. **Die Zähigkeit als additive Eigenschaft.** Dunstan und Thole[2]) haben darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den Molekulargewichten und den Logarithmen der Viskosität in verschiedenen homologen Reihen eine lineare Beziehung besteht. Sie zeigen dies für mehrere Paraffine, Alkyljodide, Ameisensäure- und Essigsäureester, Ketone, Fettsäuren, Methyl- und Isopropyl-alkylkarbinole und berechnen auf dieser Grundlage Atomkonstanten für den Logarithmus von $\eta_{20} \cdot 10^5$.

Werte von *log* $\eta \times 10^5$ bei 20°

CH_2	0,107	O (ätherisch) . . .	0,098
H	0.934	$CO_2C_2H_5$	1,573
OH (alkoholisch) .	2,102	C	1,761
CO (ketonisch) . .	0,407	Isobindung . . .	0,030
Doppelbindung . .	1,847		

Mit Hilfe dieser Konstanten kann man in der Tat in vielen Fällen η_{20} befriedigend theoretisch berechnen. Eine allgemeine Bedeutung kommt ihnen aber nicht zu, denn aus späteren gemeinsamen mit Benson ausgeführten Untersuchungen der beiden Forscher[3]) geht hervor, daß sie von der Höhe des Molekulargewichts abhängen. So nimmt bei den Fett-

[1]) Soc. **97**, 1941 (1910).
[2]) Journ. de Chim. physique **7**, 210 (1909). Soc. **103**, 127 (1913).
[3]) Soc. **105**, 782 (1914). C. **1914**, I, 1911.

säureestern eines Alkohols der Wert für die Konstante von CH_2 mit der Molekülgröße des Alkohols dauernd ab. Für die Ester des Aethylalkohols beträgt bei 25° diese Konstante im Mittel 0,0866, für die des Butan-β-ols 0,0836, für die des Hexan-β-ols 0,0715, für die des Heptan-β-ols 0,0715, für die des Octan-β-ols 0,0706 und für die des Undecan-β-ols nur noch 0,0588.

Mit der Tatsache, daß in homologen Reihen die Zähigkeit angenähert dem Quadrat des Molekulargewichts proportional ist, verträgt sich dieses logarithmische Rechenverfahren nicht gut. Wäre es berechtigt, so müßte man genau genommen die Zähigkeit als eine multiplikative Eigenschaft bezeichnen.

Die optischen Eigenschaften.

§ 99. **Allgemeine Kennzeichnung der optischen Eigenschaften.** Die Verschiedenheit der Lichtstrahlen, die das menschliche Auge durch die Farbe empfindet, ist physikalisch durch die Wellenlänge oder die Schwingungszahl festgelegt. Das weiße Licht setzt sich aus den farbigen Strahlen zusammen und kann mit Hilfe eines Prismas oder Gitters derart in sie zerlegt werden, daß sie nebeneinander und in der Reihenfolge der Farben des Regenbogens erscheinen. Dieses mit Violett beginnende, über Blau und Grün zum Gelb führende und mit Rot endende Farbenband, das Spektrum, umfaßt die Gesamtheit der sichtbaren Lichtstrahlen und damit den Wellenlängenbereich von etwa 400 $\mu\mu$ bis 760 $\mu\mu$. Das sichtbare Band ist nur ein bescheidener Teil des eigentlichen Spektrums, das sich in Wirklichkeit sowohl über das violette als auch über das rote Ende hinaus noch weit ausdehnt. Für den Nachweis dieser ultravioletten und ultraroten Strahlenarten stehen physikalische und photographische Untersuchungsmethoden zu Gebote, die uns die Einblicke, die dem Auge verwehrt sind, auf mittelbarem Wege verschaffen und der chemischen Forschung ein neues wichtiges Feld erschließen. Zwischen den optischen Erscheinungen im sichtbaren und im unsichtbaren Strahlenbereich existiert keine Grenze, und Tatsachen, denen wir im einen Bereich begegnen, müssen wir in den anderen hinein verfolgen.

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes bestimmen das Verhalten der Lichtstrahlen ihm gegenüber. Fällt Licht auf einen Körper, so wird es zum Teil reflektiert, zum Teil dringt es in ihn ein. Die eindringenden Strahlen geraten unter den Einfluß des den Körper bildenden Stoffes und können Aenderungen in allen Faktoren erleiden. Es sind dies: Richtung, Zustand, Intensität und Schwingungszahl.

Die Aenderung der Richtung findet im Brechungsvermögen ihren zahlenmäßigen Ausdruck. Die Lichtbrechung, die auf veränderter Fortpflanzungsgeschwindigkeit beruht, ist für die Strahlen verschiedener Schwingungszahl verschieden und wird dadurch zur Ursache der Lichtzerstreuung. Das Brechungs- und das Zerstreuungsvermögen wurden in der „Chemie in Einzeldarstellungen“ schon von F. Eisenlohr aus-

führlich behandelt[1]) und sollen deshalb hier nicht nochmals besprochen werden.

Die Aenderung des Zustands macht sich in den Polarisationserscheinungen geltend. Je nach der Zugehörigkeit zu einem System vermögen Kristalle das Licht doppelt zu brechen und dabei jeden der beiden Strahlen, in welche sich der eintretende zerlegt, zu polarisieren. Ueber die Abhängigkeit der Doppelbrechung von der chemischen Konstitution ist bei organischen Verbindungen allerdings nichts Näheres bekannt, dagegen haben Untersuchungen mit polarisierten Strahlen bedeutungsvolle Ergebnisse erzielt. Die meisten Flüssigkeiten und nicht doppelbrechenden Kristalle lassen polarisierte Strahlen hindurch, ohne an deren Zustand etwas zu ändern; gewisse Stoffe, sogar auch Dämpfe, verhalten sich jedoch abweichend und drehen die Polarisationsebene entweder nach rechts oder links. Man nennt sie optisch aktiv, und Pasteur entwickelte die Anschauung, daß dieses optische Drehungsvermögen auf molekularer Asymmetrie, d. h. darauf beruhe, daß die Moleküle mit ihrem Spiegelbild nicht mehr deckbar seien. van't Hoff und kurz darauf Le Bel verliehen dieser Auffassung bestimmtere Gestalt und wiesen nach, daß das Auftreten der optischen Aktivität mit dem Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Zusammenhang steht, eines Kohlenstoffatoms, das mit vier ungleichen Atomen oder Gruppen verbunden ist. Die Lehre vom asymmetrischen Kohlenstoffatom fiel auf fruchtbaren Boden. Sie ermöglicht räumliche Vorstellungen in die chemischen Theorien einzuführen und ebnet der Erforschung der optischen Aktivität die Wege.

Die Aenderung der Intensität besteht in einer Schwächung, die bis zur völligen Auslöschung oder Absorption gehen kann. Die Absorption eines Strahls erfolgt nicht plötzlich, sondern nur in dem Maße, als er tiefer und tiefer in den Körper eindringt. Je hochgradiger die Schwächung ist, die eine Schicht von gegebener Dicke hervorruft, desto größer ist das Absorptionsvermögen. Die verschiedenen farbigen Strahlen unterliegen häufig der Absorption in ungleichem Betrage, und dann vollzieht sich, wenn das einfallende Licht gewöhnliches weißes Tageslicht ist, eine Art Siebung. Ein Teil der Strahlen wird verschluckt oder geschwächt, und der durchgelassene Rest hat nicht mehr die Zusammensetzung des weißen Lichtes; er erscheint in einer Farbe, die wir als Farbe des Körpers zu bezeichnen pflegen. Gemeinsam mit dem Absorptionsvermögen der Stoffe ist also auch deren Farbe zu besprechen, und über diese haben sich angesichts der leichteren und unmittelbaren Beobachtbarkeit natürlich weit

[1]) Band III, 1912. Spektrochemie organischer Verbindungen. Molekularrefraktion und -dispersion.

mehr Angaben angesammelt. Farbenangaben leisten selbstverständlich, schon weil sie nur qualitativ und subjektiv sind und das unsichtbare Spektralgebiet nicht einbegreifen, viel weniger als Absorptionsbestimmungen, die allein die rein physikalische Seite des Vorgangs richtig erfassen; da sie aber das Sinnenfällige an der Erscheinung sind und in anschaulicher Weise das Verständnis erleichtern, empfiehlt es sich nicht, auf sie zu verzichten.

Die Aenderung der Schwingungszahl tritt uns als Fluoreszenz entgegen. Sie ist mit einer völligen Aufgabe der Wesenheit des eindringenden Strahls verknüpft und besteht in Wirklichkeit in einer Neuentwicklung von Licht. Die Fluoreszenz ist eine ohne Glut auftretende Leuchterscheinung, eine Lumineszenz, für welche der Strahl, der dabei vernichtet wird, lediglich als Erreger dient. Das erregte und das erregende Licht haben nichts mehr miteinander gemein, und schon ihr Strahlengang ist ein ganz anderer. Jeder Punkt des eindringenden Strahls wird zu einer neuen Lichtquelle, die ihre Strahlen nicht bloß in der einen einzigen Richtung des eindringenden, sondern nach allen Seiten hin aussendet. Auch in der Art der Zusammensetzung des Lichtes findet ein gründlicher Wechsel statt, und selbst wenn ein einfarbiger Strahl zur Erregung dient, besteht das Lumineszenzlicht doch aus mehreren Farben. Rücken Absorption und Lichtentwicklung zeitlich auseinander, dauert also auch nach Aufhören der Bestrahlung das Leuchten noch an, so hat sich die Fluoreszenz in eine Phosphoreszenz verwandelt. Für die organische Chemie ist jedoch die Phosphoreszenz, da sie vorzugsweise an unreinen Stoffen auftritt, von geringerer Wichtigkeit als die Fluoreszenz, die beim Benzolproblem und ähnlichen Fragen ganz neue Perspektiven eröffnete. Diesen Leuchterscheinungen nahe verwandt sind eine Reihe anderer Lichtentwicklungen, so die Tribolumineszenz, Teslalumineszenz und Radiolumineszenz; Vorgänge, bei welchen nicht Licht, sondern eine andere Energieart als Erreger wirkt.

Das optische Drehungsvermögen.

§ 100. Das spezifische und das molekulare Drehungsvermögen. Die Drehung, welche die Ebene eines polarisierten Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Flüssigkeit erfährt, hängt einerseits von der Länge der durchstrahlten Säule und andererseits von der angewandten Lichtart ab. Nach Biot[1]), von dem die grundlegenden physikalischen Untersuchungen stammen, nimmt der Drehungswinkel proportional mit der Säulenlänge zu und wird umso größer, je mehr aktive Substanz sich in der Flüssigkeit befindet. Gestützt auf diese Tatsachen bezeichnet man

[1]) Mémoire de l'Acad. 13, 116 (1835).

die durch folgende Gleichung definierte Größe $[\alpha]$ als spezifisches Drehungsvermögen[1])

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot S}.$$

α bedeutet die beobachtete Drehung in Winkelgraden, l die in Dezimetern gemessene Länge der Flüssigkeitssäule und S die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 1 ccm Flüssigkeit. Um anzugeben, in welcher Rotationsrichtung die Drehung geschieht, versieht man den Wert von $[\alpha]$ bei rechtsdrehenden Stoffen mit einem Plus- und bei linksdrehenden mit einem Minuszeichen.

Bei einheitlichen Flüssigkeiten ist S einfach die Dichte d. Bei Lösungen, und um solche handelt es sich viel häufiger, ist S aus dem Prozentgehalt p und aus der Dichte d der Lösung zu berechnen. Ist wie gewöhnlich das Lösungsmittel inaktiv, so enthalten $\frac{100}{d}$ ccm Flüssigkeit p Gramm aktive Substanz, so daß gilt:

$$S = \frac{p \cdot d}{100}$$

und für das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot p \cdot d}.$$

Wird der Gehalt nicht in Prozenten, sondern durch die Volumkonzentration c, d. h. durch die Anzahl Gramm Substanz in 100 ccm Lösung angegeben, so vereinfacht sich, weil

$$c = p \cdot d$$

ist, die Formel und lautet nun:

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c}.$$

Für vergleichende Zwecke wird die optische Aktivität auf äquimolekulare Mengen bezogen und durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M aus dem spezifischen das molekulare Drehungsvermögen berechnet[2]). Man drückt diese auch Molekularrotation genannte Größe durch das Symbol $[M]$ aus und dividiert sie zur Vermeidung unhandlicher Zahl noch durch 100. Man setzt also:

$$[M] = \frac{M}{100}[\alpha].$$

Das Drehungsvermögen richtet sich außer nach der angewandten Lichtart auch nach der Temperatur, und da beide Faktoren von großem Einfluß sind, fügt man den eckigen Klammern entsprechende Vermerke

[1]) Ueber die geschichtliche Entwicklung dieses Ausdrucks und überhaupt dieses ganzen Forschungsgebietes siehe: P. Walden, B. 38, 345 (1904).

[2]) Krecke, J. pr. [2] 5, 12 (1872).

bei. So bedeutet das Symbol $[\alpha]_D^{20}$ die spezifische Drehung, die ein aus dem gelben Licht der Natriumlinie D bestehender polarisierter Strahl in einer 20°. warmen Flüssigkeit erfährt. Die meisten Angaben beziehen sich auf diese Lichtart und diese Temperatur. Erhöhung der Temperatur kann bald eine Zunahme, bald eine Abnahme des Drehungsvermögens und bald auch einen Wechsel des Vorzeichens hervorrufen.

Befände sich in den Lösungen die aktive Substanz lediglich in gleichmäßig verteiltem Zustande, und bestände zwischen ihr und dem Lösungsmittel keinerlei Wechselwirkung, so müßte das spezifische Drehungsvermögen eine konstante Zahl sein, die weder von der Konzentration noch von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Dies ist aber im allgemeinen durchaus nicht der Fall, und unter Umständen bleibt sogar noch nicht einmal die Rotationsrichtung die gleiche. Vielseitige Untersuchungen zur Klärung dieser Verhältnisse hat insbesondere Patterson ausgeführt, bei dessen Studien vorwiegend das Äthyltartrat als Prüfstein diente. Das Äthyltartrat zeigt im reinen ungelösten Zustande eine spezifische Drehung von + 7,76° bei der Temperatur von 20°. Die Substanz ist also rechtsdrehend; sie löst sich aber trotzdem in Chloroform und manchen anderen Lösungsmitteln, obwohl diese völlig inaktiv sind, linksdrehend, und erst bei höheren Konzentrationen oder höheren Wärmegraden kommt, einen Inaktivitätspunkt überschreitend, die Rechtsdrehung wieder zur Geltung.

Aethyltartrat in Chloroform[1])

p	$[\alpha]_D^{10}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{30}$	$[\alpha]_D^{40}$
2,00%	− 5,08°	− 3,10°	− 1,21°	+ 0,47°
8,99 „	− 5,17°	− 3,15°	− 1,10°	+ 0,67°
19,12 „	− 5,07°	− 2,90°	− 0,99°	+ 0,80°
39,91 „	− 3,67°	− 1,55°	+ 0,34°	+ 2,02°
60,04 „	− 1,15°	+ 0,70°	+ 2,31°	+ 3,86°
79,95 „	+ 2,30°	+ 3,82°	+ 5,27°	+ 6,45°

Die Unterschiede der Drehungen konzentrierter und verdünnter Lösungen können, wie dieses Beispiel lehrt, sehr groß und sogar größer als die Drehungen selbst ausfallen. In den konzentrierten Lösungen nähert sich der Wert des Drehungsvermögens dem der reinen Substanz, während in den verdünnten er sich weit zu entfernen vermag. Um sich von dem veränderlichen Einfluß der Konzentration loszumachen, benützt man bei vielen Vergleichen die bei unendlicher Verdünnung sich ein-

[1]) Berechnet aus den Angaben Pattersons, Soc. 87, 318 (1905).

stellenden Werte. Man geht dabei von verdünnten Lösungen aus und berechnet die gesuchte Zahl auf dem Wege der Extrapolation. Das spezifische Drehungsvermögen einer unendlich verdünnten Chloroformlösung des Äthyltartrats ergibt sich auf diese Weise bei 20° zu — 3,20°, also um 11° kleiner als bei der ungelösten Substanz.

Öfters ist zu beobachten, daß frisch hergestellte Lösungen ihr Drehungsvermögen ändern und erst nach einiger Zeit einen konstanten Endwert liefern. Diese von Dubrunfaut[1]) entdeckte Erscheinung, welche Tollens[2]) als *Multirotation* bezeichnet, tritt bei Zuckerarten und bei Oxysäuren und deren Laktonen auf. So sinkt die hohe Anfangsdrehung einer wäßrigen Traubenzuckerlösung allmählich auf etwa die Hälfte ihres Betrages ab. Die Multirotation beruht auf einer chemischen Umwandlung des aktiven Stoffes, z. B. bei den Oxysäuren und deren Laktonen auf der Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes zwischen beiden. In neuerer Zeit begegnete man der Erscheinung häufiger, und Lowry[3]), der sie an Lösungen des α-Nitrokampfers in Benzol und anderen organischen Flüssigkeiten beobachtete, brachte sie in Zusammenhang mit der Tautomerie[4]). Er nannte sie *Mutarotation*; eine Bezeichnung, die sich nicht mehr auf die relative Größe der Drehungen am Anfang und Ende bezieht und auch der Möglichkeit eines Wechsels des Vorzeichens Rechnung trägt.

§ 101. **Die optische Aktivität asymmetrischer Verbindungen.** Die Asymmetrie eines ihrer Kohlenstoffatome ermöglicht einer Substanz, in zwei aktiven und einer inaktiven Modifikation aufzutreten. Die beiden aktiven Modifikationen besitzen gleiche physikalische Eigenschaften und verraten nur da Unterschiede, wo links und rechts Gegensätze bedeuten. Gleich sind die Raumerfüllung, die Löslichkeit, das thermische und das elektrische Verhalten. Ungleich sind die Kristalle und die optische Aktivität, jedoch nur in polarer Hinsicht. Die Kristalle gehören dem gleichen System an und zeigen genau den gleichen Aufbau, sind aber Spiegelbilder zu einander. Die optische Aktivität hat bei beiden Modifikationen den gleichen Zahlenwert, nur dreht die eine nach rechts, die andere nach links. Man bezeichnet solche sich nur in polarer Hinsicht unterscheidende Stoffe als *optische Antipoden* und setzt vor den Namen, der für beide derselbe ist, beim rechtsdrehenden den Buchstaben *d* und beim linksdrehenden den Buchstaben *l*[5]). Die inaktive Modifikation besteht zu gleichen Teilen aus ihnen und kann in sie gespalten und aus

---

[1]) C. r. **23**, 42 (1846); **42**, 228 (1856).

[2]) Wheeler und Tollens, A. **254**, 311 (1889). Fußnote.

[3]) Soc. **75**, 211 (1899).

[4]) Siehe auch z. B. die von Rupe und Lenzinger studierte Keto-Enol-Umlagerung bei α-Derivaten des Acetessigesters. A. **398**, 372 (1913).

[5]) Abgeleitet von dextrogyr und lävogyr.

ihnen wieder hergestellt werden. Sie wird *Racemat* genannt[1]) und durch den Buchstaben *r* oder auch durch das Symbol *dl* gekennzeichnet. Die Racemate unterscheiden sich von den aktiven Modifikationen durch ihre Kristallform und ihre physikalischen Eigenschaften; sie haben andere Dichte und Löslichkeit und anderen Schmelzpunkt.

Enthält ein Molekül mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome, so überlagern sich die Wirkungen. Keines derselben ist ausgeschaltet, und infolgedessen können die aktiven Formen in größerer Anzahl auftreten. Bei zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind vier aktive Modifikationen möglich, die zwei Paare optischer Antipoden bilden und daher zwei Racemate liefern. Das eine Paar besteht aus der $d_1 d_2$- und der $l_1 l_2$-Form und das andere aus der $d_1 l_2$- und der $l_1 d_2$-Form; die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf das entsprechende Kohlenstoffatom. Der Ort und die Verkettung der beiden Atome ist gleichgültig, die Anzahl der Modifikationen bleibt immer dieselbe. Nur dann wenn die Asymmetrieverhältnisse der beiden Atome völlig gleich sind, vermindert sich die Anzahl, denn nun werden die $d_1 l_2$- und die $l_1 d_2$-Form identisch. Man bekommt statt des zweiten Antipodenpaars jetzt nur noch eine einzige Form, und diese ist inaktiv, weil das eine Kohlenstoffatom die vom andern bewirkte Drehung wieder aufhebt. Sie ist im Gegensatz zu den Racematen durch innere Kompensation inaktiv und daher nicht wie diese in Komponenten spaltbar. Insgesamt hat man, wie das klassische Beispiel der Weinsäuren bestätigt, zwei aktive und zwei inaktive Formen, nämlich das $d_1 d_2$- und $l_1 l_2$-Antipodenpaar, deren Racemat und als letzte die unspaltbare inaktive Modifikation, die der Mesoweinsäure entspricht.

Guye und Gautier[2]) stellte für das Zusammenwirken mehrerer asymmetrischer Atome Sätze auf, die auch von Walden[3]) befürwortet wurden. Prinzip der Unabhängigkeit der asymmetrischen Kohlenstoffatome: „In einem Molekül, welches mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, verhält sich jedes von ihnen so, als ob der ganze Rest des Moleküls inaktiv wäre.“ Prinzip der Superposition: „Die optischen Effekte der verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem gleichen Moleküle addieren sich algebraisch.“ Während das zweite Prinzip, das auf die schon 1874 von van't Hoff ausgesprochenen Grundvorstellungen zurückgeht, keinen prinzipiellen Einwänden begegnet, hat das erste mit theoretischen und experimentellen Zweifeln zu kämpfen. Es würde verlangen, daß z. B. bei einer Verbindung mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen das erste sowohl in der $d_1 d_2$- als auch in der $d_1 l_2$-Modifikation gleich stark dreht; eine Annahme, welche nach den Dar-

[1]) Nach dem Hauptvertreter derselben, der Traubensäure, acidum racemicum.
[2]) Bl. [3] **11**, 1170 (1894); **13**, 457 (1895). Ph. Ch. **58**, 659 (1907).
[3]) Ph. Ch. **17**, 719 (1895).

legungen von Rosanoff[1]) und von Paterson und Kaye[2]) wenig wahrscheinlich ist. Fällt aber das erste Prinzip, so dürfte es schwer halten, dem zweiten eine experimentelle Unterlage zu verschaffen[3]).

Mehrere Forscher haben versucht, die Zuordnung der optischen Aktivität zur Asymmetrie auch quantitativ auszugestalten. Guye[4]) denkt sich die Massen m_1, m_2, m_3 und m_4 der vier ungleichen am asymmetrischen Kohlenstoffatom sitzenden Atome oder Gruppen in Punkten konzentriert und gelangt damit für das molekulare Drehungsvermögen zu einem mathematischen Ausdruck, den er Asymmetrieprodukt nennt und durch die Formel:

$$[M] = f \cdot \frac{(m_1 - m_2)(m_1 - m_3)(m_1 - m_4)(m_2 - m_3)(m_2 - m_4)(m_3 - m_4)}{(m_1 + m_2 + m_3 + m_4)^6},$$

in welcher f einen universellen Faktor bedeutet, darstellt. Aber schon die erste Forderung, daß bei Gleichheit der Massen zweier Gruppen die Aktivität verschwinde, wird von der Erfahrung nicht bestätigt. Walden[5]) stellte fest, daß wenn zwei der Gruppen einander isomer sind, trotz deren Massengleichheit dennoch Aktivität auftritt. Eine andere Schwierigkeit liegt, wie Bose[6]) betont, darin, daß die Massen m_1 bis m_4 ihrer Natur nach sowohl unabhängig von der Temperatur als auch von der Wellenlänge des angewandten Lichtes sind. Der Einfluß von Temperatur und Wellenlänge könnte sonach allein im Faktor f stecken; damit stellt sich aber die Guyesche Formel in Gegensatz zu den Tatsachen, denn dieser Einfluß müßte dann für alle optisch aktiven Substanzen völlig gleich sein, eine Forderung, welcher die Beobachtungen nach jeglicher Richtung hin widersprechen. Bose und Willers[7]) versuchen die Formel dadurch zu retten, daß sie im wesentlichen die von Guye bevorzugte Funktionsform beibehalten, aber anstatt der Masse für jede Gruppe eine Konstante c nehmen, die noch von der Temperatur und der Wellenlänge abhängt. Sie geben dem Asymmetrieprodukt die Gestalt:

$$[M] = (c_1 - c_2)(c_1 - c_3)(c_1 - c_4)(c_2 - c_3)(c_2 - c_4)(c_3 - c_4)$$

und leiten aus einer Anzahl von aktiven Säureestern Werte von c ab, welche in der Tat eine freilich nur rohe Vorausberechnung der Rotation erlauben. Wallace Walker[8]), der die Betrachtungsweise auf weitere Substanzen

---

[1]) Ph. Ch. **56**, 565 (1906); **57**, 739 (1907).
[2]) Soc. **89**, 1884 (1906); **91**, 705 (1907).
[3]) Siehe dazu: Tschugaeff und Glebko, B. **46**, 2752 (1913).
[4]) C. r. **116**, 1378, 1451 (1893).
[5]) Ph. Ch. **17**, 245 (1895).
[6]) Ph. Ch. **55**, 696 (1909).
[7]) Ph. Ch. **55**, 702 (1909).
[8]) Journ. Phys. chem. **13**, 574 (1909).

ausdehnte, wendet sich gegen sie und hält die Annahme solcher Konstanten für undurchführbar[1]).

Höchstwahrscheinlich bewegt sich die ganze Problemstellung von Anfang an auf falscher Fährte. Welche Gedanken man sich auch über die Atome und den sie verkettenden Mechanismus machen mag, soviel ist sicher, daß das bloße Bestehen der Asymmetrie keinen zulänglichen Grund für das Auftreten neuartiger Kräfte bilden kann. Die Ankettung des vierten Radikals, ob es nun zufällig mit einem der drei anderen identisch ist oder nicht, wird stets durch den gleichen Mechanismus bewerkstelligt und kann daher den Kohlenstoff nicht in prinzipiell total verschiedenartige Zustände versetzen. Meiner Ansicht nach haben wir zu schließen, daß *ein jedes Kohlenstoffatom, auch das symmetrische, vielleicht sogar überhaupt jedes beliebige Atom die Ebene des polarisierten Lichtes dreht.* Die Tatsache, daß wir nur im Falle der Asymmetrie eine Drehung beobachten, widerspricht dem in keiner Weise und ist weder ein chemisches noch ein physikalisches Problem, sondern lediglich eine rein geometrische Frage. Durchquert ein polarisierter Lichtstrahl ein bestimmtes Molekül und begegnet ihm auf seiner Bahn ein zweites, das dem ersten genau symmetrisch gelagert ist, so hebt das zweite die Wirkung des ersten wieder völlig auf, und eine Rotation ist nicht mehr nachweisbar. Die symmetrische Lagerung des zweiten Moleküls ist aber nur dann möglich, wenn es ein Spiegelbild des ersten ist. Diese Bedingung ist in allen den Stoffen erfüllbar, die kein asymmetrisches Atom enthalten, denn deren Moleküle sind ja zu sich selbst Spiegelbilder. Dagegen bleibt die Bedingung überall da unerfüllt, wo ein asymmetrisches Atom vorhanden ist, denn nun sind Spiegelbilder nicht mehr da. Was hier für zwei Moleküle bewiesen ist, gilt erst recht für die Gesamtheit der einen Körper bildenden Moleküle, und daraus entspringt klar, daß alles Suchen nach Besonderheiten eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms eitles Bemühen ist.

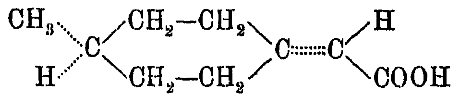
Wie berechtigt diese Auffassung ist, geht aus der Möglichkeit solcher Substanzen hervor, die optisch aktiv sind, ohne ein asymmetrisches Atom zu besitzen, bei denen aber dafür das ganze Molekül im Zeichen der Asymmetrie steht. Perkin jun. und Pope[2]) bezeichnen derartige enantiomorphe Moleküle als *centroasymmetrisch* und führen als Beispiel die von ihnen gemeinsam mit Wallach[3]) studierte 1-Methyl-zyklohexyliden-4-essigsäure an. Daß diese Substanz unsymmetrisch und doch ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom ist, wird ersichtlich, wenn man die Formel:

---

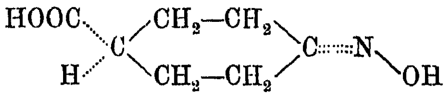
[1]) Weitere Versuche zur Ausgestaltung des Asymmetrieprodukts siehe: Hardin und Sikorsky, Journ. de Chim. physique. 6, 179 (1908).

[2]) Soc. 99, 1510 (1911).

[3]) Soc. 95, 1789 (1909). — Siehe auch: Everest, Chem. N. 100, 295 (1909).



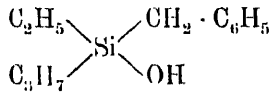
›etrachtet und sich vorstellt, daß die punktierten Valenzstriche
ˡbene senkrecht zur Ebene der anderen liegen. Ein anderes
iner centroasymmetrischen Substanz ist die 4-Oximino-zyklo-
onsäure,



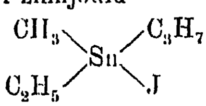
egbarkeit in optisch aktive Komponenten von Mills und Bain
wurde[1]).

›2. **Asymmetrische Atome anderer Elemente.** Da über das
der optischen Aktivität nicht die Natur der Atome, sondern die
ie des ganzen Moleküls entscheidet, so ist zu erwarten, daß die
n des asymmetrischen Kohlenstoffatoms auch von den Atomen
lemente übernommen werden können. Diese Vermutung be-
ch in der Tat und bewährt sich in erster Linie bei solchen
lie ebenso wie die des Kohlenstoffs vierwertig sind.

iegt nahe, zunächst an solche Elemente zu denken, die mit dem
ff in dieselbe Familie des periodischen Systems gehören. Ge-
der Nachweis beim Silizium und Zinn. Kipping[2]) vermochte
/l-propyl-benzyl-silikol



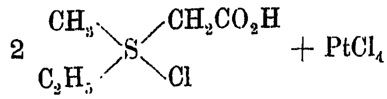
Komponenten zu spalten, und Pope und Peachy[3]) gelang es,
Methyl-äthyl-propyl-zinnjodid



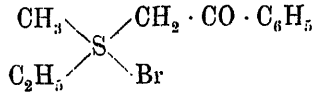
hende Salze abzuscheiden. Diese Zinnverbindungen neigen stark
nisation, eine Tatsache, welche zur Ansicht führt, daß bei anderen
anischen Verbindungen aktive Komponenten nicht deswegen un-
nd, weil die Theorie versagt, sondern vielmehr deswegen, weil
ıwindigkeit der Racemisation zu groß ist.

ı eben genannten Elementen schließen sich der Schwefel und
ən an. Pope und Peachy[4]) gewann das Methyl-äthyl-thetin-
ərid

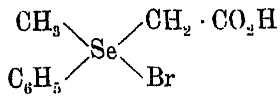
ˡoc. **97**, 1886 (1910).
ˡoc. **91**, 209 (1907).
ᵖroc. chem. soc. **16**, 42, 116 (1900).
ˢoc. **77**, 1072 (1900).



in rechtsdrehendem Zustand, und Smiles[1]) stellte aus dem aus Methyläthylsulfid und ω-Bromacetophenon entstehenden Sulfoniumsalz

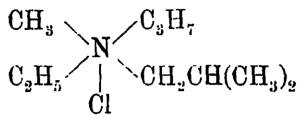


optische Antipoden des Pikrats her. Pope und Neville[2]) zeigten mit Hilfe des Bromkampfersulfonats, daß auch das aus Methylphenylselenid und Bromessigsäure sich bildende Methyl-phenyl-selenetinbromid



in aktive Komponenten zerlegbar ist.

Gründlich untersucht sind die asymmetrischen Verbindungen des Stickstoffs. In Betracht kommen die quartären Ammoniumsalze, deren Zerlegbarkeit erstmals von Le Bel und zwar am Beispiel des Methyläthyl-propyl-isobutyl-ammoniumchlorids



nachgewiesen wurde[3]). Noch viele andere Ammoniumsalze konnten in aktive Komponenten gespalten werden, und als allgemeine Regel hat sich ergeben, daß dies nur dann glückt, wenn die vier am Stickstoff sitzenden Alkyle alle voneinander verschieden sind[4]). Nur die Alkyle bestimmen das Auftreten der Asymmetrie, und das Säureion ist bedeutungslos. Dieser Befund ist von großer theoretischer Wichtigkeit und beweist, daß für die Absättigung der Valenz des Säureions keine bestimmte Valenz des Stickstoffs herangezogen sein kann, da sonst Asymmetrie und folglich auch Aktivität schon dann bestehen müßte, wenn noch einige der Alkyle einander gleich sind. Sieht man vom Säureion und seiner Absättigung überhaupt völlig ab, so sind die Symmetrieverhältnisse des Ammoniumstickstoffs genau die gleichen wie die des Kohlenstoffs.

Eines der Alkyle läßt sich durch Hydroxyl ersetzen, ohne daß die Aktivität erlischt. Meisenheimer[5]) gewann das Methyl-äthyl-phenyl-hydroxyl-ammoniumchlorid und die zugehörigen Basen

---

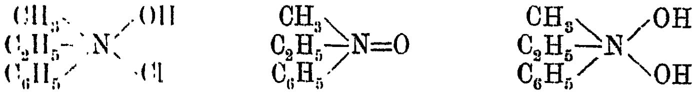
[1]) Soc. **77**, 1174 (1900).

[2]) Soc. **81**, 1552 (1902).

[3]) C. r. **112**, 724 (1891); **129**, 548 (1904). B. **33**, 1003 (1900).

[4]) Wedekind, B. **39**, 485 (1906); **42**, 2142 (1909).

[5]) B. **41**, 3966 (1908).



in aktivem Zustand, und hat mit den letzteren den Fall realisiert, daß eine Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs trotz Gleichheit zweier Radikale in optischen Antipoden auftritt. Zusammen mit Lichtenstadt[1]) untersuchte er auch die analogen Phosphorverbindungen und vermochte auch sie zu spalten. Damit ist gezeigt, daß gleichfalls der Phosphor die Funktionen eines asymmetrischen Atoms auszuüben vermag, und daß seine Symmetrieverhältnisse wenigstens in diesen Phosphoniumsalzen von gleicher Art wie die des Ammoniumstickstoffs sind.

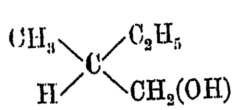
Daß auch die Asymmetrie der Zentralatome von Komplexsalzen optische Aktivität bewirkt, wurde von Alfred Werner für das Kobalt, Eisen, Chrom und Rhodium festgestellt[2]), z. B. am Chloro-ammin-diäthylendiamin-kobaltibromid und Dinitro-diäthylendiamin-kobaltichlorid:

$$\left[\begin{matrix}Cl \\ H_3N\end{matrix}\ Co\ en_2\right] Br_2 \qquad \left[\begin{matrix}O_2N \\ O_2N\end{matrix}\ Co\ en_2\right] Cl.$$

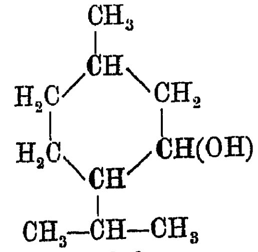
Die Silbe en ist eine Abkürzung für die Formel des Aethylendiamins.

§ 103. **Das Drehungsvermögen von Homologen.** So leicht es ist, optische Aktivität vorauszusehen, so schwierig ist es, quantitative Beziehungen abzuleiten. Das Drehungsvermögen ist eine konstitutiv hoch empfindliche Eigenschaft, die sich nach den bisherigen Erfahrungen keinen erkennbaren allgemeinen und umfassenden Regeln unterwirft.

Anzeichen einer Regelmäßigkeit machen sich beim Verfolg von homologen Reihen bemerkbar. Tschugaeff[3]) hat gezeigt, daß *die Molekularrotationen homologer Säureester und verschiedener anderer homologer Verbindungen einem Grenzwert zustreben, der manchmal schon in niederen Gliedern erreicht wird.* Als Beispiele seien die Fettsäureester des aktiven *l*-Amylalkohols und des Menthols angeführt, von welchen die ersteren von Guye und Chavanne[4]), die letzteren von Tschugaeff[4]) selbst untersucht wurden.



Aktiver Amylalkohol.



Menthol.

[1]) B. **44**, 356 (1911).
[2]) B. **44**, 1887, 2445, 3132 (1911); **45**, 433, 1228 (1912).
[3]) B. **31**, 363 (1898).
[4]) C. r. **119**, 906 (1894). — Guye, Bl. [3] **25**, 544 (1901).

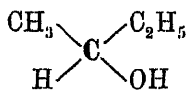
Der aktive Amylalkohol enthält ein, das Menthol drei asymmetrische Kohlenstoffatome, die in den voranstehenden Formeln durch fetter gedruckte Symbole hervorgehoben sind. Beide Substanzen sind einwertige Alkohole, von denen eine große Mannigfaltigkeit verschiedenartiger aktiver Derivate hergestellt werden kann, und die daher Ausgangsmaterial zahlreicher Untersuchungen geworden sind.

Amylester	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	Menthylester	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$HCO_2C_5H_{11}$	+ 2,62°	+ 3,04	$HCO_2C_{10}H_{19}$	— 79,52°	- 146,3
$CH_3CO_2C_5H_{11}$	+ 3,30°	+ 4,29	$CH_3CO_2C_{10}H_{19}$	— 79,42°	— 157,3
$C_2H_5CO_2C_5H_{11}$	+ 3,61°	+ 5,20	$C_2H_5CO_2C_{10}H_{19}$	— 75,51°	160,2
$C_3H_7CO_2C_5H_{11}$	+ 3,51°	+ 5,54	$C_3H_7CO_2C_{10}H_{19}$	— 69,52°	- 156,9
$C_4H_9CO_2C_5H_{11}$	+ 3,29°	+ 5,66	$C_4H_9CO_2C_{10}H_{19}$	— 65,55°	- 157,3
$C_5H_{11}CO_2C_5H_{11}$	+ 3,13°	+ 5,82	$C_5H_{11}CO_2C_{10}H_{19}$	— 62,07°	— 157,7
$C_6H_{13}CO_2C_5H_{11}$	+ 2,88°	+ 5,76	$C_6H_{13}CO_2C_{10}H_{19}$	— 58,85°	157,7
$C_7H_{15}CO_2C_5H_{11}$	+ 2,74°	+ 5,86	$C_7H_{15}CO_2C_{10}H_{19}$	— 55,25°	- 155,8
$C_8H_{17}CO_2C_5H_{11}$	+ 2,54°	+ 5,79	$C_8H_{17}CO_2C_{10}H_{19}$ [1])	—	- 157,3
$C_{11}H_{23}CO_2C_5H_{11}$	+ 2,03°	+ 5,48			
$C_{15}H_{31}CO_2C_5H_{11}$	+ 1,67°	+ 5,44			
$C_{17}H_{35}CO_2C_5H_{11}$	+ 1,66°	+ 5,88			
Im Mittel vom Butter- bis zum Stearinsäureester		+ 5,69	Im Mittel vom Essig- bis zum Pelargonsäureester		— 157,5

Während das spezifische Drehungsvermögen namentlich im Falle der Menthylester sehr große Differenzen aufweist, bleibt das molekulare Drehungsvermögen, wenn man von den Anfangsgliedern absieht, ganz konstant. Seine Schwankungen gegenüber dem Mittelwert sind nur gering und unregelmäßig und gehen zweifellos lediglich auf Kosten von Versuchsfehlern. Die Mittel- oder Grenzwerte sind in den verschiedenen Reihen von sehr verschiedener Größenordnung und abhängig von der Natur des asymmetrischen Komplexes.

Ein äußerst umfangreiches Material über das Rotationsvermögen von Fettsäureestern verschiedenster Art haben Pickard und Kenyon[2]) gesammelt. Die Tschugaeffsche Regel tritt überall klar zutage, und ebenso wie die homogenen Substanzen fügen sich ihr auch die Lösungen. Als Beleg mögen die Ester des aktiven Butylalkohols:

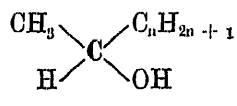
[1]) Tschugaeff, ж. 34, 606 (1902). C. 1902, II, 1238.
[2]) Soc. 105, I, 830, 2226 (1914). C. 1914, II, 1432; 1915, I, 988.



und die alkoholischen Lösungen derselben dienen.

Ester des β-Butylalkohols	in homogenem Zustand		in 5-prozentiger alkoholischer Lösung	
	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$CH_3CO_2 \cdot C_4H_9$	25,43°	29,5	25,87°	30,0
$C_2H_5CO_2 \cdot C_4H_9$	23,85°	31,0	24,69°	32,1
$C_3H_7CO_2 \cdot C_4H_9$	21,97°	31,7	22,80°	32,9
$C_4H_9CO_2 \cdot C_4H_9$	20,72°	32,8	21,40°	33,9
$C_5H_{11}CO_2 \cdot C_4H_9$	18,66°	32,1	19,28°	33,2
$C_6H_{13}CO_2 \cdot C_4H_9$	17,37°	32,3	18,03°	33,6
$C_7H_{15}CO_2 \cdot C_4H_9$	16,14°	32,3	16,95°	33,9
$C_8H_{17}CO_2 \cdot C_4H_9$	15,03°	32,2	15,82°	33,9
$C_{10}H_{21}CO_2 \cdot C_4H_9$	13,42°	32,5	14,38°	34,8
$C_{11}H_{23}CO_2 \cdot C_4H_9$	12,69°	32,5	13,79°	35,3
$C_{13}H_{27}CO_2 \cdot C_4H_9$	11,34°	32,2	12,09°	34,4
$C_{15}H_{31}CO_2 \cdot C_4H_9$	10,25°	32,0	11,01°	34,4
$C_{17}H_{35}CO_2 \cdot C_4H_9$	9,39°	32,0	10,30°	35,1
Im Mittel vom Valerian- bis zum Stearinsäureester		32,3		34,3

Der Grenzwert wird in dieser Reihe ungefähr vom Valeriansäureester ab erreicht, bei der alkoholischen Lösung vielleicht etwas später. Die Homologie beruht bei diesen und den vorangehenden Beispielen auf der Verlängerung einer nicht unmittelbar am asymmetrischen Atom haftenden Kohlenstoffkette, und hierin liegt möglicherweise die Ursache für die rasche Annäherung an den Grenzwert. Läßt man nicht das Säure-, sondern das Alkoholradikal wachsen, betrachtet man etwa die Essigsäureester der Methyl-alkyl-karbinole:

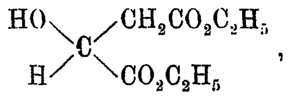

,

so stürzt in den Anfangsgliedern der Wert des molekularen Drehungsvermögens ziemlich steil ab und kommt erst in den hohen Gliedern allmählich zur Ruhe. Siehe dazu die Tabelle auf der folgenden Seite.

Nicht immer strebt das molekulare Drehungsvermögen schon von Anfang an dem Grenzwert zu. Die niederen Glieder verhalten sich ge-

Essigsäureester von Methyl-alphyl-karbinolen	in homogenem Zustand		in 5-prozentiger alkoholischer Lösung	
	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$	25,43°	29,5	25,87°	30,0
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_3H_7)$	17,16°	22,3	15,41°	20,1
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_4H_9)$	10.13°	14,6	6,94°	10,0
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_5H_{11})$	8,23°	13,0	5,02°	7,9
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_6H_{13})$	6,84°	11,8	3,28°	5,6
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_7H_{15})$	6,21°	11,6	2,73°	5,1
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_8H_{17})$	5,64°	11,3	2,54°	5,1
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_9H_{19})$	5,27°	11,3	2,32°	5,0
$CH_3CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_{11}H_{23})$	4,63°	11,2	1,76°	4,3

wissermaßen selbständig, und wenn ihre Eigenart stark ausgeprägt ist, wird sie erst in den höheren durch den Einfluß der Homologie überwältigt. Auf diese Weise kann es zur Ausbildung eines Maximums kommen, wie etwa bei den von Reitter[1]) untersuchten Acylderivaten des *l*-Aepfelsäurediäthylesters,



bei denen das molekulare Drehungsvermögen zunächst beträchtlich ansteigt, dann im Butyrylderivat ein Maximum erreicht, hierauf sich wieder langsam heruntersenkt und schließlich konstant wird.

Fettsäureester des l-Aepfelsäureesters.	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$CH_3CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 22,60°	− 52,43
$C_2H_5CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 22,79°	56,06
$C_3H_7CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 22,75°	− 59,15
$C_4H_9CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 21,38°	− 58,56
$C_5H_{11}CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 20,30°	− 58,46
$C_6H_{13}CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 19,30°	− 58,27
$C_7H_{15}CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 18,21°	− 57,53
$C_8H_{17}CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 17,24°	− 57,15
$C_9H_{19}CO_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)(CH_2CO_2C_2H_5)$	− 16,61°	− 57,14

[1]) Ph. Ch. **36**, 129 (1901).

Ebenso wie bei Estern nähert sich das molekulare Drehungsvermögen auch bei vielen anderen Stoffklassen einem Grenzwert; ob und wie bald derselbe erreicht wird, hängt von der Konstitution in bis jetzt kaum erkennbarer Weise ab[1]). Zur Kennzeichnung der Alkohole seien folgende von Pickard und Kenyon beobachteten Zahlen gegeben[2]).

Methyl-alphyl-karbinol		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Methyl-äthyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$	+ 13,87°	+ 10,3
Methyl-propyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$	+ 13,70°	+ 12.1
Methyl-butyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_4H_9$	+ 11,57°	+ 11.8
Methyl-amyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_5H_{11}$	+ 10,32°	+ 12,0
Methyl-hexyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_{13}$	+ 9,76°	+ 12,7
Methyl-heptyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$	+ 8,99°	+ 12.9
Methyl-octyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_8H_{17}$	+ 8,68°	+ 13.7
Methyl-nonyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_9H_{19}$	+ 8,13°	+ 14,0
Methyl-decyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_{21}$	+ 7,78°	+ 14,5
Methyl-undecyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_{11}H_{23}$	+ 7,22°	+ 14,4
Methyl-isobutyl karbinol .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2CH(CH_3)_2$	+ 20,54°	+ 20,9
Methyl-tertiärbutyl-karbinol	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_3$	+ 7,71°	+ 7,89

Die beiden letzten Substanzen sind beigefügt, um den Einfluß der Isomerie zu beleuchten. Sie weichen von ihrem unverzweigten Isomeren bedeutend ab und weisen darauf hin, daß Vergabelung der Kohlenstoffketten Annäherung an den Grenzwert behindert.

§ 104. **Der Einfluß von Substituenten auf das Drehungsvermögen.** Chemische Eingriffe ändern das Drehungsvermögen aktiver Substanzen, oft aber nur im Sinne einer Racemisierung. Die erhaltenen Produkte besitzen also nicht immer die volle Aktivität, und das ist eine der Hauptursachen für die Verschleierung der Regelmäßigkeiten. Wie sehr die rein räumliche Anordnung am asymmetrischen Atom durch chemische Vorgänge in Mitleidenschaft gezogen werden kann, beweisen die von Walden entdeckten Umkehrungen, bei denen das Produkt sich überhaupt nicht mehr vom Ausgangsmaterial, sondern merkwürdigerweise von dem optischen Antipoden desselben ableitet[3]). Solche Störungen,

[1]) Betrachtungen über die Erreichung des Grenzwerts siehe: Hilditch, Soc. **101**, 192 (1912).

[2]) Soc. **99**, 49 (1911); **105**, 1115 (1914).

[3]) B. **29**, 133 (1896); **30**, 2795, 3146 (1897).

welche sich namentlich beim Ersatz von Hydroxyl durch Halogen bemerkbar machen, verringern die Menge des zur Auffindung von Regeln tauglichen Tatsachenmaterials ganz bedeutend und belasten viel Ueberlegungen mit dem Gefühl der Unsicherheit.

Bis jetzt ist nur eine einzige dürftige Regel zutage getreten, die noch recht unbestimmt lautet und sogar durchaus nicht unbestritten ist. Guye[1]) spricht sie folgendermaßen aus: „Die Substitutionen, welche in einer Atomkette oder Gruppe in genügender Entfernung vom asymmetrischen Kohlenstoffatom vorgenommen werden, beeinflussen das Drehungsvermögen nur wenig." Tschugaeff[2]) faßt die Regel in die Sätze: „Je näher ein inaktiver Substituent zu einem asymmetrischen Komplex sich befindet, desto bedeutender ist seine optische Wirkung. Mit allmählicher Entfernung wird dieselbe stufenweise abgeschwächt, um schließlich ganz zu verschwinden." Die in homologen Reihen auftretende Konstanz des molekularen Drehungsvermögens ist vom Standpunkt dieser Regel leicht verständlich und erscheint als eine Konsequenz derselben.

Menthylverbindungen		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Aethylmenthan[3])	$C_{10}H_{19} \cdot C_2H_5$	− 12,25°	20,6
Menthylchlorid[3])	$C_{10}H_{19} \cdot Cl$	− 51,23°	89,5
Menthol[4])	$C_{10}H_{19} \cdot OH$	− 48,96°	− 76,5
Methylmenthyläther[5])	$C_{10}H_{19} \cdot OCH_3$	− 95,67°	− 162,6
Aethylmenthyläther[6])	$C_{10}H_{19} \cdot OCH_2CH_3$	− 98,32°	− 181,2
Benzylmenthyläther[5])	$C_{10}H_{19} \cdot OCH_2C_6H_5$	− 94,62°	· 232,7
Menthylacetat[4])	$C_{10}H_{19} \cdot OCOCH_3$	− 79,41°	− 157,3
Menthylbenzoat[7])	$C_{10}H_{19} \cdot OCOC_6H_5$	− 91,95°	239,0
Menthylamin[4])	$C_{10}H_{19} \cdot NH_2$	− 39,97°	− 62,0
Dimethylmenthylamin[5])	$C_{10}H_{19} \cdot N(CH_3)_2$	− 58,66°	− 107,4
Aethylmenthylamin[5])	$C_{10}H_{19} \cdot NH(C_2H_5)$	− 83,45°	· 152,7
Diäthylmenthylamin[5])	$C_{10}H_{19} \cdot N(C_2H_5)_2$	− 114,80°	− 242,2

[1]) Soc. 79, 475 (1901). — Guye und Gautier, Ph. Ch. 58, 660 (1907).
[2]) B. 31, 1777 (1898).
[3]) Kurssanow, A. 318, 336 (1901). ж. 46, 815 (1914). C. 1915, I, 893.
[4]) Kenyon und Pickard, Soc. 107, 35 (1915). C. 1915, I, 989.
[5]) Tschugaeff, ж. 34, 606 (1902). C. 1902, II, 1238.
[6]) Lander, Soc. 77, 731 (1900).
[7]) J. B. Cohen und Dudley, Soc. 97, 1732 (1910).

Die Regel ist vor allem an Mentholderivaten, da diese leicht zugänglich sind und eine widerstandsfähige Aktivität besitzen, einer umfassenden Prüfung unterzogen worden. In welch hohem Grade die Molekularrotation wechselt, wenn die Substituenten in kürzester Entfernung, also unmittelbar an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sich befinden, lehrt vorstehende Liste von Menthylverbindungen. Im Menthol selbst ist das Hydroxyl und in den übrigen Substanzen der das Hydroxyl ersetzende Rest als Substituent aufzufassen.

Jeder Substituent verhält sich auf seine eigene Art, und die Wirkungen sind von grundverschiedener Größenordnung. Ein festliegender, mittlerer Wert, um den sich die anderen scharen, ist nicht zu bemerken. Das Drehungsvermögen des Menthylradikals wird also vom angeketteten Substituenten voll mitbestimmt und ist nicht einmal auch nur in gröbster Annäherung konstant. Ob die Substanzen in reinem oder in gelöstem Zustande verwendet werden, ändert, wie die folgenden sich auf Chloroformlösungen beziehenden weiteren Beispiele zeigen, daran gar nichts.

Menthylverbindungen in 5-prozentiger Lösung in Chloroform		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Menthol[1])	$C_{10}H_{19} \cdot OH$	−48,91°	76,4
Myristinsäurementhylester[1]) . . .	$C_{10}H_{19} \cdot OCOC_{13}H_{27}$	−42,83°	−156,7
Palmitinsäurementhylester[1]) . . .	$C_{10}H_{19} \cdot OCOC_{15}H_{31}$	39,79°	156,8
Saurer Bernsteinsäurementhylester[2])	$C_{10}H_{19} \cdot OCOC_2H_4CO_2H$	−65,65°	−168,2
Benzoesäurementhylester[2])	$C_{10}H_{19} \cdot OCOC_6H_5$	−86,61°	225,4
Phenylkarbaminsäurementhylester[2])	$C_{10}H_{19} \cdot OCONHC_6H_5$	−76,91°	211,7
Menthylamin[2])	$C_{10}H_{19} \cdot NH_2$	−45,72°	−71,0
Menthylkarbaminsäureäthylester[2]) .	$C_{10}H_{19} \cdot NHCO_2C_2H_5$	−68,52°	155,7

Geordneter gestalten sich die Verhältnisse, wenn der Substituent vom Menthyl abrückt, wenn also am Menthylradikal eine Kette haftet und in diese der Substituent eintritt. Seine Wirkung ist nun viel geringer. Wird er in den Säurerest eines Fettsäurementhylesters, etwa in das Acetat und Propionat eingeführt, so verändert sich die Molekularrotation nur mäßig und bleibt in der Nähe des Grenzwerts der Ester. Nachstehende Tabelle ist im wesentlichen Untersuchungen von J. B. Cohen[3]) entnommen und durch Hinzufügen von Angaben einiger anderer Autoren erweitert.

[1]) Hilditch, Soc. **101**, 198 (1912).

[2]) Kenyon und Pickard, Soc. **107**, 35 (1915). C. **1915**, I, 990.

[3]) Soc. **99**, 1061 (1911). — Siehe auch: Tschugaeff, Ж. **34**, 606 (1902). C. **1902**, II, 1238.

Substituierte Fettsäurementhylester		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Essigsäureester	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_3$	77,6°	153,7
Monochloressigsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot Cl$	75,1°	174,6
Dichloressigsäureester . . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CHCl_2$	-62,8°	167,8
Trichloressigsäureester . . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CCl_3$	−58,5°	176,5
Monobromessigsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot Br$	-61,3°	−169,7
Monojodessigsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot J$	-49,0°	158,7
Nitroessigsäureester	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot NO_2$	66,9°	-162,7
Propylaminoessigsäureester[1]	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot NH(C_3H_7)$	62,1°	−158,3
Diäthylacetessigsäureester[2] .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCH_3$	54,8°	162,4
Propionsäureester	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	75,5°	160,8
α-Chlorpropionsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CHCl \cdot CH_3$	−62,9°	155,2
β-Chlorpropionsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$	62,6°	154,3
α-Brompropionsäureester . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CHBr \cdot CH_3$	54,4°	158,4
α-Jodpropionsäureester . . .	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CHJ \cdot CH_3$	42,8°	− 144,9
Lävulinsäureester[2]	$C_{10}H_{19}OCO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCH_3$	60,6°	154,1

Der Grenzwert der aliphatischen Menthylester beträgt — 157,5, und in der Tat bewegen sich die Werte von $[M]_D^{20}$ nunmehr ganz in der Nähe dieser Zahl. Der Eintritt eines Halogens oder einer Nitrogruppe ist nur noch von geringem Einfluß, und der von weiteren Chloratomen bleibt fast wirkungslos. Die Einführung des Chlors in den Propionsäureester steigert überhaupt nicht mehr und gibt einen Unterschied zwischen der α- und der β-Stellung, d. h. ein Hereinspielen der Entfernung vom asymmetrischen Komplex nicht mehr zu erkennen. Die Entfernung wäre demnach hier bereits so groß, daß der asymmetrische Komplex dem Einfluß des Substituenten kaum noch unterliegt. Ein einwandfreies Material sind die α-substituierten Propionylverbindungen freilich nicht, weil ja auch ihr Säurerest ein asymmetrisches Kohlenstoffatom beherbergt, das nun als neuer Faktor hinzukommt und neuen Effekt schaffen kann.

Andere zur Prüfung der Regel geeignete Substanzen sind die Menthylester zweibasischer Säuren. Die Regel läßt erwarten, daß die beiden in diesen Estern vorhandenen Menthyle umso weniger sich gegenseitig beeinflussen, je länger die Kohlenstoffkette der Säure ist. An jedem einzelnen Menthyl sind dann die Verhältnisse genau dieselben wie bei einbasischen Säuren, und daher sollten die höhermolekularen Vertreter

[1]) Frankland und O'Sullivan, Soc. 99, 2335 (1911).
[2]) Mc Kenzie, Soc. 89, 382 (1906).

der Reihe einen Grenzwert aufweisen, der sich auf das Doppelte der Ester einbasischer Säuren beläuft. Hilditch, der Chlorofor… von Estern sowohl der einbasischen[1]) als auch der zweibasischen … säuren untersuchte, gibt für die letzteren folgende auf die Tempera… von 15⁰ sich beziehende Zahlen, die tatsächlich mit dieser Forderung übereinstimmen.

Menthylester zweibasischer Säuren in 5-prozentiger Lösung in Chloroform		$[\alpha]_D^{15}$	$[M]_D^{15}$
Oxalsäureester . .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-104{,}00^0$	$-380{,}6 = 2 \times -190{,}3$
Malonsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-79{,}24^0$	$-301{,}1 = 2 \times -150{,}6$
Bernsteinsäureester	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-81{,}90^0$	$-322{,}7 = 2 \times -161{,}4$
Glutarsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_3 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-80{,}26^0$	$-328{,}3 = 2 \times -164{,}2$
Adipinsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_4 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-83{,}80^0$	$-353{,}6 = 2 \times 176{,}8$
Pimelinsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-78{,}31^0$	$-341{,}5 = 2 \times -170{,}8$
Korksäureester . .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-73{,}56^0$	$-331{,}1 = 2 \times -165{,}6$
Azelainsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-72{,}68^0$	$-337{,}2 = 2 \times -168{,}6$
Sebacinsäureester .	$C_{10}H_{19}O_2C \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	$-67{,}08^0$	$-320{,}6 = 2 \times -160{,}3$

Der Oxalsäureester, in dem die Menthyle einander am nächsten sitzen, hat die höchste Molekularrotation, die noch um etwa 60 Einheiten zu hoch ist. Die Werte der Homologen bewegen sich bereits in der Gegend des erwarteten Grenzwerts, zeigen aber einen merkwürdigen Gang. Sie fallen zunächst im Malonsäureester zu einem Minimum ab, erheben sich dann zu einem Maximum im Adipinsäureester und sinken erst nachher allmählich auf den Grenzwert. Die Wiederhebung der Werte läßt die Vermutung aufkommen, daß hier die Menthyle sich einander wieder räumlich nähern, und daß somit das Kohlenstoffskelett der Säuren gekrümmt und derartig beschaffen ist, daß die Karboxyle sich einander zuwenden. Diese Vermutung findet in der rein chemischen Erfahrung, daß die betreffenden Säuren leicht Wasser abspalten und ein zyklisches Anhydrid bilden, eine gewisse Bekräftigung.

§ 105. **Das Drehungsvermögen aromatischer Verbindungen.** Sind Benzolderivate optisch aktiv, so verdanken sie dies nach dem derzeitigen Stand unserer Erfahrungen in keinem Falle einer im Benzolkern gelegenen Asymmetrie. Wie auch die angehängten Ketten beschaffen sein mögen, sie können, sofern sie nicht selbst asymmetrische Komplexe

[1]) Soc. **101**, 199 (1912). Der Mittelwert von Säureestern bis hinauf zum Stearinsäureester beträgt 158,8 bei 20⁰.

[2]) Soc. **95**, 1581 (1909).

enthalten, in keiner aromatischen Verbindung Aktivität hervorrufen. Die Ringatome des Benzolkerns verhalten sich also nirgends asymmetrisch und unterscheiden sich hierin durchaus von denen des Zyklohexans, die sehr wohl ebenso wie die aller anderer Zykloparaffine optisch nachweisbare Asymmetrie anzunehmen vermögen.

Der Benzolring wirkt sonach einzig und allein als Substituent, dessen Einfluß aber, wie ausführlicher am Phenyl dargelegt sei, sehr groß werden kann. Phenylverbindungen gehörten zu den ersten Beispielen, an welchen Tschugaeff die Bedeutung der Entfernung vom asymmetrischen Komplex erkannte. Er verglich aktive Benzoesäureester mit den entsprechenden Estern anderer aromatischer Säuren und beobachtete, daß das Drehungsvermögen bei den ersten stark erhöht, bei den Phenylessigestern weniger hoch und bei den Hydrozimtsäureestern wieder normal ist[1]).

Ester des Menthols	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$[2])	$-91,95^0$	$-239,0$
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$[2])	$-68,70^0$	$-188,2$
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$	$-56,21^0$	$-161,9$
Normaler Wert in der aliphatischen Reihe	—	$-157,5$

Ester des l-Amylalkohols[3])	$[\alpha]_D^{22}$	$[M]_D^{22}$
$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$	$+6,47^0$	$+12,4$
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$	$+4,92^0$	$+10,1$
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$	$+2,81^0$	$+6,2$
Normaler Wert in der aliphatischen Reihe (bei 20⁰)	—	$+5,7$

Kurzer Abstand vom asymmetrischen Komplex ist hiernach Vorbedingung für die Wirksamkeit des Phenyls. Daß Erfüllen dieser Bedingung auch in anderen Stoffklassen die Molekularrotation steigert, geht aus folgenden Alkoholen hervor, bei welchen sich das Phenyl unmittelbar bis zum asymmetrischen Kohlenstoffatom heranschieben kann. Die Substanzen sind Methyl-alkyl-karbinole und wurden von Pickard und Kenyon[4]) untersucht.

[1]) B. **31**, 1778 (1898). In den Tabellen sind die Zahlenangaben Tschugaeffs größtenteils durch neueren Wert ersetzt.

[2]) Cohen und Dudley, Soc. **97**, 1737 (1910).

[3]) Guye, Bl. [3] **25**, 544 (1901).

[4]) Soc. **105**, 1115 (1914). C. **1914**, II, 315.

Phenylhaltige Methyl-alkyl-karbinole		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
d-Methyl-phenyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$	+ 41,77°	+ 51,0
d-Methyl-benzyl-karbinol . .	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	+ 26,55°	+ 36,2
l-Methyl-phenyläthyl-karbinol	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$	− 14,23°	− 21,4

Während die rein aliphatischen Vertreter dieser Reihe, wie wir auf Seite 245 sahen, langsam von unten her dem Grenzwert zustreben, geschieht dies nun bei den aromatischen unter raschem Abfall von oben her. Das Methyl-phenyl-karbinol, in dem sich die Entfernung zwischen Phenyl und asymmetrischem Komplex auf Null reduziert, besitzt weitaus das größte Drehungsvermögen von allen Substanzen der ganzen Reihe. Uebertroffen

Menthylester in Benzol		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Buttersäureester	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	70,56°	− 159,7
Benzoesäureester	$C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$	- 90,92°	− 236,3
Phenylessigsäureester . . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	− 67,57°	− 185,3
Hydrozimtsäureester . . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	- 58,48°	− 168,4
γ-Phenylbuttersäureester . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	− 57,00°	− 171,9
δ-Phenylvaleriansäureester .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	33,86°	- 107,1
Hydratropasäureester . . .	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ CH_3	61,87°	178,4
α-Methylhydrozimtsäureester	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ CH_3	- 50,73°	- 153,4
Diphenylessigsäureester . .	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ C_6H_5	- 66,70°	- 233,7
α-Phenylhydrozimtsäureester	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ C_6H_5	86,04°	− 313,5
β-Phenylhydrozimtsäureester	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ C_6H_5	− 61,72°	− 224,9
Dibenzylessigsäureester . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ $CH_2 \cdot C_6H_5$	− 24,41°	− 92,5
α-Benzyl-γ-phenylbuttersäureester	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$ $CH_2 \cdot C_6H_5$	− 36,69°	− 143,8
β-Naphthoesäureester . . .	$C_{10}H_7 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	− 92,76°	− 287,6

wird es, aber erst bei höherer Temperatur, bis jetzt nur vom Methyl-α-naphthyl-karbinol, also von einem Vertreter mit einem zweikernigen aromatischen Radikal.

Sehr eingehend hat Rupe[1]) den Einfluß der Stellung des Phenyls studiert. Er stellte Menthylester verschiedenartigster Karbonsäuren her und ermittelte das Drehungsvermögen 10-prozentiger benzolischer Lösungen derselben. Zum Vergleich ist den in vorstehender Tabelle auf Seite 251 aufgezählten Substanzen als Beispiel eines Esters, der den Grenzwert erreicht hat, die Buttersäureverbindung vorangeschickt. Auch einige Ester, die Tschugaeff, allerdings in anderer Konzentration, untersuchte[2]), sind ihnen beigesellt.

Mehrere dieser Substanzen sind eklatante Ausnahmen, so vor allem der δ-Phenyl-valeriansäureester, bei dem die Verlängerung der Kette zwar das molekulare Drehungsvermögen verkleinert, aber nunmehr so stark, daß es tief unter den Grenzwert heruntersinkt. Weitere Ausnahmen finden sich unter den Estern, die zwei Phenyle enthalten. Uebereinstimmung mit der Regel kann man annehmen beim Uebergang vom Diphenylessigsäure- zum β-Phenylhydrozimtsäureester, jedoch nicht mehr bei dem zum α-Phenylhydrozimtsäureester, denn obwohl hier eines der Phenyle in größere Ferne rückt, nimmt dennoch die Molekularrotation ganz gewaltig zu. Da dieser letztere Ester auch im Säureradikal ein asymmetrisches Atom birgt, so darf auf seine Abweichung freilich kein allzu großes Gewicht gelegt werden; indessen begegnet uns im Dibenzylessigsäureester, der viel zu schwach dreht, eine andere Ausnahme, bei der dieser Einwand nicht mehr erhoben werden kann.

Rupe[3]) schließt, daß die Regel darum außer Kraft tritt, weil noch eine Hebelwirkung hinzukommt, die umso stärker ist, je größer die Entfernung des Phenyls vom asymmetrischen Atom, je größer der Hebelarm wird. Der Drehpunkt ist am α-Kohlenstoff zu suchen. Eine andere von Hilditch angeregte Erklärung liegt in der Annahme, daß infolge der zunehmenden Krümmung, welche die Kette bei der Verlängerung oder Verzweigung erfährt, das Phenyl dem Menthyl sich wieder nähere, daß also für die Gültigkeit der Regel nicht die längs der Kette gemessene, sondern nur die absolute Entfernung des Substituenten ausschlaggebend sei[4]).

Die aufgezählten Substanzen sind noch in anderer Hinsicht von

---

[1]) Gemeinsam mit Busolt und Münter A. **369**, 311 (1909); mit Lenzinger und Wolfsleben, A. **395**, 87 (1913).

[2]) Ж. **34**, 606 (1902). C. **1902**, II, 1238. Benzoesäureester, Konzentration $c = 0{,}9527$: Naphthoesäureester $c = 11{,}115$. Der Einfluß der Konzentration ist hier nur gering.

[3]) A. **369**, 366 (1909).

[4]) Vergleiche dazu die Darlegungen über die Menthylester zweibasischer Säuren auf S. 249.

weitreichendem Interesse. Der Vergleich des Naphthoe- mit dem Benzoesäureester zeigt, daß das β-Naphthyl noch stärker wirkt als das Phenyl, und daß daher der Benzolkern, wenn ihm ein zweiter anelliert wird, bedeutend an Einfluß gewinnt. Die Einführung eines zweiten Benzolkerns löst auch in den anderen Fällen besondere Effekte aus; fast alle Diphenylderivate weichen sehr stark vom Grenzwert ab, und sogar auch dann, wenn die Monophenylverbindung sich noch ganz in seiner Nähe bewegt. Häufen sich die Phenyle, so können sich höchst merkwürdige Verhältnisse ausbilden. Während der Monophenyl-essigester noch dem Grenzwert zustrebt, schiebt sich der Diphenyl-essigsäureester weit von diesem weg, und der Triphenyl-essigsäureester fügt sich in das Bild überhaupt nicht mehr ein. Seine Molekularrotation ist viel zu klein, und je nach dem Lösungsmittel bald negativ, bald positiv. Tschugaeff und Glinin[1]), welche die Substanz darstellten und untersuchten, fanden folgende Werte:

Triphenylessigsäure-l-menthylester.

Lösungsmittel	Konzentration	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Toluol	$c = 26,17$	− 3,44°	− 14,7
Schwefelkohlenstoff .	$c = 25,36$	+ 13,25°	+ 56,5
Schwefelkohlenstoff .	$c = 19,22$	+ 13,79°	+ 58,7
Chloroform	$c = 18,12$	− 4,39°	− 18,7
Aceton	$c = 12,89$	1,58°	− 6,7

Der Einfluß des Lösungsmittels, der bei den Menthylestern gewöhnlich nur gering ist, wächst sich hier so aus, daß bei den Versuchen Unterschiede in der Molekularrotation von rund 80 Einheiten auftraten. Die Substanz zeigt auch in bezug auf die Rotationsdispersion Anomalien, doch scheint die Phenylhäufung nicht der alleinige Urheber zu sein, denn die Triphenylessigsäureester anderer aktiver Alkohole verhalten sich normal.

Einführung von Substituenten in den Benzolkern offenbart neue Beziehungen, die hauptsächlich von Cohen[2]), der einen hervorstechenden Einfluß der Orthostellung konstatierte, wieder an Menthylestern näher erforscht worden sind. Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.

Die Meta- und Paraderivate haben meistens annähernd gleiches molekulares Drehungsvermögen, das ungefähr ebenso groß wie beim Benzoesäureester ist. Die Ortho-derivate weichen häufig gründlich von ihnen ab, und

[1]) B. 45, 2759 (1912).

[2]) Soc. 99, 1058 (1911). Ferner gemeinsam mit Briggs, Soc. 83, 1213 (1903); mit Raper, Soc. 85, 1262, 1271 (1904); mit Armes, Soc. 87, 1190 (1905); 89, 454, 1479 (1906); mit Zortman, Soc. 89, 47 (1906); mit Dudley, Soc. 97, 1732 (1910).

Menthylester der	Substituent	ortho		meta		para	
		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$	$[\alpha]_M^{20}$	$[M]_D^{20}$
Toluylsäuren . . .	CH_3	− 84,35°	− 231,1	− 87,59°	− 240,0	− 89,93°	246,1
Methoxybenzoesäuren	OCH_3	− 51,08°	− 148,2	− 85,39°	− 247,6	− 86,47°	− 250,7
Fluorbenzoesäuren .	F	− 70,0°	− 194,5	− 84,8°	− 236,0	− 86,1°	239,0
Chlorbenzoesäuren .	Cl	− 66,24°	− 195,0	− 80,45°	− 236,9	− 80,60°	− 237,3
Brombenzoesäuren .	Br	− 60,55°	− 205,3	− 70,43°	− 238,7	− 70,45°	− 238,8
Jodbenzoesäuren . .	J	− 61,05°	− 237,0	− 61,4°	− 237,0	− 61,5°	− 237,0
Nitrobenzoesäuren[1]) .	NO_2	−128,7°	− 392,9	− 82,52°	− 251,9	− 70,99°	216,7

Benzoesäurementhylester: $[\alpha]_D^{20} = -91{,}95°$. $[M]_D^{20} = -239{,}0$.

zwar bald nach oben, bald nach unten. Eine Ausnahme machen die Jodverbindungen, die in allen drei Reihen gleich stark drehen. Der Wert, den die Orthoverbindung ergibt, ist zu klein beim Brom-, Chlor-, Fluor- und namentlich beim Methoxylderivat und viel zu groß beim Nitroderivat, und diese Gegensätze kommen auch bei Disubstitutionsprodukten zum Durchbruch. Ob die Abweichungen der Orthostellung auf eine kürzere Entfernung des Substituenten vom asymmetrischen Komplex hindeuten, ist eine offene Frage; die Annahme eines derartigen räumlichen Einflusses hat aber schon darum eine gewisse innere Berechtigung, weil die Umsetzung der di-*o*-substituierten Benzoylchloride sterisch behindert ist[2]) und gerade in den Di-*o*-derivaten die Abweichungen sich aufeinander türmen.

§ 106. **Das Drehungsvermögen ungesättigter Verbindungen.** Das Drehungsvermögen kann durch die Gegenwart mehrfacher Bedingungen eine wesentliche Beeinflussung erleiden. Walden[3]) wies durch Vergleichen von ungesättigten mit gesättigten Estern des aktiven *l*-Amylalkohols nach, daß sowohl die Aethylen- als auch die Acetylenbindung die Rotation steigert, jedoch die letztere in geringerem Grade als die erstere[4]). Systematische Untersuchungen, die nähere Einzelheiten klarlegten, sind von Rupe[5]) ausgeführt worden.

Rupe bedient sich bei seiner Forschung der Menthylester, deren Drehungsvermögen er in ungefähr 9-prozentiger alkoholischer Lösung bestimmt. Er mißt zunächst die Ester der gesättigten Fettsäuren und stellt fest, daß sie in dieser Lösung anders drehen als im ungelösten Zu-

[1]) Nach Kenyon und Pickard, Soc. **107**, 35 (1915); C. **1915**, I, 989. — Siehe auch Cohen und Armes, Soc. **89**, 454, 1479 (1906).
[2]) Cohen und Armes, Soc. **89**, 1479 (1906).
[3]) Ph. Ch. **20**, 569 (1896).
[4]) Neuere Untersuchungen über die Acetylenbindung: Hilditch, Soc. **93**, 1 (1908).
[5]) A. **327**, 157 (1903).

stand, und daß der Grenzwert bei rund — 165° liegt. Die Ester der entsprechenden ungesättigten Säuren verhalten sich verschiedenartig und drehen je nach dem Ort der Doppelbindung teils ähnlich, teils stärker und teils schwächer. *Je näher sich die Doppelbindung beim asymmetrischen Komplex befindet, desto größer ist das Drehungsvermögen.* Nur in der α, β-Stellung äußert die Doppelbindung eine verstärkende Wirkung. Nur die α, β-ungesättigten Ester drehen stärker als die entsprechenden gesättigten Substanzen, während die β, γ-Isomeren sich diesen gleich verhalten und die γ, δ-Isomeren sogar schwächer drehen.

9-prozentige alkoholische Lösungen des Menthylesters der		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Buttersäure . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 72,91°	— 164,7
Crotonsäure . .	$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 90,67°	— 203,1
Valeriansäure .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 69,05°	— 165,7
α, β-Pentensäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 74,41°	— 177,1
β, γ-Pentensäure	$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 72,51°	— 172,5
γ, δ-Pentensäure	$CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 67,32°	— 160,2
Capronsäure .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 64,86°	— 164,7
α, β-Hexensäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 68,38°	— 172,4
β, γ-Hexensäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 65,11°	— 164,1
γ, δ-Hexensäure	$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 60,93°	— 153,5
δ, ε-Hexensäure	$CH_2{=}CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 61,25°	— 154,4
Sorbinsäure . .	$CH_3 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 88,53°	— 221,6
Oenanthsäure .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 61,94°	— 165,9
α, β-Heptensäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CO_2C_{10}H_{19}$	— 66,03°	— 175,5

Die Ursache der von der α, β-Stellung ausgehenden Steigerung, welche bei dem Crotonsäureester nahezu 40 und bei den Homologen rund 10 Einheiten ausmacht, ist in der Konjugation von Aethylenbindung und Karboxyl zu erblicken. Wird der Aethylenbindung eine zweite konjugiert, so schnellt, wie der Sorbinsäureester lehrt, die Molekularrotation in die Höhe und übertrifft weit die der entsprechenden Ester mit nur einer einzigen Doppelbindung. Erstreckt sich die Konjugation auf einen Benzolring, so treten gleichfalls Steigerungen auf, und als einfachstes Beispiel kann der schon im vorangehenden Paragraphen erwähnte Benzoesäurementhylester genannt werden, in dem der Benzolkern ohne Zwischen-

schaltung eine Aethylenbindung unmittelbar dem Karboxyl konjugiert ist. Den Einfluß der Einschaltung von Aethylenbindungen schildert nachfolgende Tabelle, welche von Rupe, Busolt und Münter [1]) in benzolischer Lösung gemessene Substanzen aufzählt.

10-prozentige benzolische Lösung des Menthylesters der		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Phenylpropionsäure .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$	– 58,48°	– 168,4
Zimtsäure	$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$	– 76,95°	– 220,3
Phenylvaleriansäure .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$	– 38,86°	– 107,1
Phenyl-β,γ-pentensäure	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$	– 47,54°	149,4
Cinnamenylacrylsäure	$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot OC_{10}H_{19}$	– 75,14°	– 234,7

Da, wo Phenyl, Doppelbindung und Karboxyl einander konjugiert sind, besteht hohes Drehungsvermögen; da, wo keine Konjugation herrscht, also beim Phenyl-β,γ-pentensäureester, ist die Rotation sehr viel kleiner. Die starke Depression, die im Phenylvaleriansäureester vorhanden ist, wird durch das Inkrafttreten der Konjugation völlig überwunden und im Cinnamenylacrylsäureester ins Gegenteil umgekehrt. Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse bei den Estern von Diphenylkarbonsäuren, da hier trotz Konjugation unter Umständen die ungesättigte Verbindung viel schwächer dreht als die gesättigte.

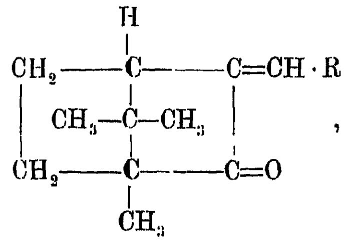
Der große Einfluß der Konjugation ist nicht auf Menthylester beschränkt und z. B. von Klages und Sautter auch an Kohlenwasserstoffen beobachtet worden [2]). Sie untersuchten folgende Substanzen bei Temperaturen in der Nähe von 15°.

Aktive aromatische Kohlenwasserstoffe		$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Methylpentyl-benzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$	+ 17,2°	+ 27,9
Methylpentenyl-benzol	$C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$	+ 50,3°	+ 80,6
p-Isopropyl-methylpentyl-benzol .	$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$	+ 15,9°	+ 32,5
p-Isopropyl-methylpentenyl-benzol	$C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH{=}CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$	+ 41,9°	+ 84,7

Ist das konjugierte System bei den Menthylestern mindestens noch durch ein Atom, nämlich durch Sauerstoff, vom asymmetrischen Komplex ferngehalten, so stößt es in diesen Kohlenwasserstoffen hart an ihn.

[1]) A. **369**, 311 (1909). Siehe auch § 252.
[2]) B. **37**, 649 (1904); **38**, 2312 (1905).

Aehnlich ist die Sachlage bei den zuerst von **Haller**[1]) und später von **Rupe**[2]) studierten Derivaten des **Methylenkampfers**, bloß daß hier nicht nur ein einziges, sondern zwei asymmetrische Kohlenstoffe vorhanden sind. Diese Derivate setzen sich nach dem Schema:



in welchem R einen einwertigen Substituenten bedeutet, zusammen. Zum Teil ist auch das neben R haftende Wasserstoffatom durch einen Substituenten ersetzt. Charakteristisch für diese Verbindungen ist, daß sich

Derivate des Methylenkampfers in 10-prozentiger Lösung in Benzol		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Methyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot CH_3}_{C=O}$	+178,58°	+ 318,1
Zyklohexyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot C_6H_{11}}_{C=O}$	+128.18°	+ 315,5
Phenyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot C_6H_5}_{C=O}$	+426,55°	+ 1023,6
α-Naphthyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot C_{10}H_7}_{C=O}$	+353.62°	+ 1026,2
Diphenyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=C(C_6H_5)_2}_{C=O}$	+242.90°	+ 785,9
Propyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3}_{C=O}$	+149,32°	+ 307,7
Phenylpropyl-methylenkampfer	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}_{C=O}$	+117,70°	+ 315,6
Cinnamalkampfer[3])	$C_8H_{14}<^{C=CH \cdot CH=CH \cdot C_6H_5}_{C=O}$	+269,74°	+ 718,2

[1]) **Haller** und **Müller**, C. r. **128**, 1370 (1899); **130**, 221 (1900). — **Haller** und **March**, C. r. **142**, 317 (1906). — **Haller** und **Bauer**, C. r. **142**, 971 (1906).
[2]) A. **409**, 327 (1915).
[3]) **Rupe** und **Frisell**, B. **38**, 112 (1905).

das konjugierte System, da es das Karbonyl mitumfaßt, bis in den asymmetrischen Komplex hinein erstreckt, und daß es an beide asymmetrische Kohlenstoffatome unmittelbar anstößt. Rupe hat 10-prozentige benzolische Lösungen untersucht und vorstehende Zahlen erhalten.

Ist der Substituent R ein rein aliphatisches oder ein in Endstellung mit Phenyl besetztes Alkyl, so zeigt die Molekularrotation nur wenig von einander abweichende Werte, die sich alle in der Gegend von + 310 bewegen. Diesen Substituenten schließt sich als vollkommen gesättigtes Radikal das Zyklohexyl glatt an, hingegen durchaus nicht mehr das sich von ihm ableitende Phenyl, das dank seinem aromatischen Charakter mit den im Methylenkampfer enthaltenen Doppelbindungen in Konjugation tritt und nun das molekulare Drehungsvermögen auf über das Dreifache steigert. Wie das Phenyl wirkt das α-Naphthyl, so daß also dessen zweiter Benzolkern bedeutungslos erscheint. Tritt der zweite Benzolkern in Form eines Phenyls neben ein schon vorhandenes in das konjugierte System ein, so wird ähnlich wie bei den ungesättigten Menthylestern die Molekularrotation nicht verstärkt, sondern geschwächt. Besonderes Interesse verdient der Cinnamalkampfer, der zwar immer noch über doppelt so stark als die aliphatischen Derivate dreht, aber hinter dem Phenylmethylenkampfer doch sehr erheblich zurückbleibt. Er beweist damit, daß die Verlängerung eines konjugierten Systems nicht unbedingt eine Erhöhung der Rotation gewährleistet. Vielleicht liegt eine Erklärung hierfür darin, daß bei längeren Systemen der asymmetrische Komplex sich der Einwirkung der entfernteren Gruppen entzieht.

Eine Substanz mit einem langen konjugierten System, das aber frei von aromatischen Resten ist, wurde von Hilditch[1]) gewonnen und gemessen. Es ist dies der Muconsäure-dimenthylester, der zwei Aethylenbindungen enthält, von denen jede der anderen und dazuhin einem Karboxyl konjugiert ist. Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf eine Temperatur zwischen 14,5° und 16°.

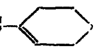
2,5-prozentige Lösung in Chloroform des Menthylesters der		$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Adipinsäure .	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=}O(OC_{10}H_{19})$	−83,60°	−352,8
β,γ-Dihydro-muconsäure	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C\cdot CH_2\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot C{=}O(OC_{10}H_{19})$	−80,78°	−339,3
α,β-Dihydro-muconsäure	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C\cdot CH{=}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{=}O(OC_{10}H_{19})$	−88,78°	−372,8
Muconsäure .	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C\cdot CH{=}CH\cdot CH{=}CH\cdot C{=}O(OC_{10}H_{19})$	−93,40°	−390,4

Die Muconsäure, welche sich von der Adipinsäure nur durch den Einbau der beiden Aethylenbindungen unterscheidet, bewirkt eine wesent-

[1]) Soc. **95**, 1575 (1909).

lich größere Drehung als diese. Auch die α, β-Dihydromuconsäure, die zwar nur eine einzige Aethylenbindung jedoch konjugiert zum Karboxyl enthält, wirkt stärker; hingegen wirkt die isomere β, γ-Dihydrosäure, da in ihr keine Konjugation besteht, deutlich erkennbar schwächer.

Der steigernde Einfluß, den ein an ein konjugiertes System angeschaltetes Phenyl ausübt, wird leicht verständlich, wenn man sich auf die Kekulésche Formel des Benzols stützt. Die Doppelbindungen des Benzolkerns bilden gewissermaßen die Fortsetzung des konjugierten Systems und können daher, vorausgesetzt daß sie nicht zu weit entfernt sind, sehr stark auf den asymmetrischen Komplex einwirken. Rupe[1]) hat, um in diese Verhältnisse einzudringen, den Uebergang vom Zyklohexan zum Benzol an Menthylestern verfolgt und die Ansicht, daß der Einbau von konjugierten Doppelbindungen in das hexazyklische Kohlenstoffgerüst von tiefgreifender Wirkung ist, bestätigt gefunden.

9-prozentige alkoholische Lösung des Menthylesters der		$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
Hexahydrobenzoesäure	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C-$ 	−59,11°	−157,4
Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure . . .	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C-$ 	−59,44°	−157,1
Δ^1-Tetrahydrobenzoesäure . . .	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C-$ 	−74,64°	·197,3
Benzoesäure	$(C_{10}H_{19}O)O{=}C-$ 	−83,53°	−217,4

Die Hexa- und die Δ^2-Tetrahydrobenzoesäure, von denen weder die eine noch die andere ein konjugiertes System beherbergt, wirken ähnlich wie die gesättigten Fettsäuren und ergeben eine Molekularrotation von gleicher Größenordnung. Die Δ^1-Tetrahydrosäure, in welcher Karboxyl und eine, und erst recht die Benzoesäure, in welcher Karboxyl und drei Aethylenbindungen einander konjugiert sind, rufen viel höhere Werte hervor.

§ 107. **Die Rotationsdispersion.** Das Drehungsvermögen einer Substanz ändert sich mit der Wellenlänge des verwendeten polarisierten Lichtes und wird daher durch Versuche, die sich auf eine einzige, beliebig gewählte Strahlenart festlegen, nicht genügend aufgeklärt. Um das Verhalten der Substanz vollkommener zu kennzeichnen, muß man außer dem gelben Natriumlicht auch andersfarbiges zu Rate ziehen und darf auch vor dem Ultraviolett nicht halt machen[2]). Aus Gründen der einfacheren Apparatur beziehen sich fast alle Untersuchungen, die bis jetzt ausgeführt

[1]) Rupe und Silberberg, A. 327, 186 (1903).
[2]) Ueber Versuche mit ultravioletten Strahlen siehe: Darmois, A. ch. [8] 22, 264, 577 (1911).

worden sind, aber nur auf sichtbare Strahlen, und zwar meistens nur auf einige wenige. Vorwiegend wird mit Licht gearbeitet, das den Fraunhoferschen Linien C, E, F oder G entspricht und mit Hilfe von Lichtfiltern[1]) oder eines Monochromators aus einem kontinuierlichen Spektrum herausgeblendet ist. Vorteilhaft hat sich in neuerer Zeit das Quecksilberlicht erwiesen, da dieses im Grün und Violett intensive Linien ausstrahlt. Wellenlänge λ in $\mu\mu$ und Farbe dieser verschiedenen Lichtarten sind:

C	D	Hg_{gr}	E	F	Hg_{vi}	G
656,3	589,3	546,1	527,0	486,1	435,9	430,8
Rot	Gelb	Grün	Grün	Blau	Violett	Violett.

Die Drehungen nehmen bei normal sich verhaltenden Substanzen mit abnehmender Wellenlänge zu. Versieht man die sie ausdrückenden Buchstaben mit einem die Strahlenart angebenden Index, so ist also z. B. der Quotient $\frac{\alpha_G}{\alpha_C}$ größer als eins. Man bezeichnet die derartigen Quotienten als *Dispersionskoeffizienten* und die Differenzen von der Art

$$[\alpha]_G - [\alpha]_C \quad \text{und} \quad [M]_G - [M]_C$$

als *spezifische* und als *molekulare Rotationsdispersion*[2]). Veranschaulicht man die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der Wellenlänge durch ein Diagramm, so erhält man, im Rot beginnend, eine aufsteigende mäßig gekrümmte Kurve, die man Dispersionskurve nennt. Nach Lowry und Dickson[3]) lassen sich die Dispersionskurven normaler organischer Verbindungen durch die der Drudeschen Dispersionstheorie entlehnten Gleichung:

$$[\alpha] = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

darstellen; sie nennen k die „Rotationskonstante" und λ_0 die „Dispersionskonstante" der Substanz, deren Drehungsvermögen durch diese beiden Konstanten völlig charakterisiert ist.

Die Dispersionskoeffizienten sind von den Versuchsbedingungen meistens nahezu unabhängig. Sie verändern sich kaum mit der Temperatur und nehmen für die gelöste und ungelöste Substanz fast gleiche Werte an. *Stoffe derselben homologen Reihe haben in der Regel gleiche Dispersionskoeffizienten, und nur die Anfangsglieder scheinen sich etwas abseits zu halten.* Dieser Satz ist von Walden einer eingehenden Prüfung unterzogen und an vielerlei aktiven Substanzen bestätigt worden[4]). Gleich-

[1]) Landolt, B. **27**, 2872 (1894). — Walden, Ph. Ch. **55**, 1 (1906). — Abkürzungen für die Farben: Rot = r, Gelb = g, Grün = gr, Blau = bl, Dunkelblau = v (violett).

[2]) Walden, B. **38**, 367 (1905). Ph. Ch. **55**, 10 (1906).

[3]) Soc. **103**, 1067 (1913).

[4]) Ph. Ch. **55**, 1 (1906).

heit der Koeffizienten besteht häufig auch bei solchen Substanzen, die zwar einander nicht homolog sind, die aber in dieselbe Stoffklasse gehören oder sich sonst nahestehen. Folgende Tabelle, die aus Beobachtungen Rupes[1]) zusammengestellt ist, charakterisiert das Menthol und die verschiedenartigen Menthylester.

Säure des Menthylesters	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_F$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	λ_a
Menthol	37,01°	70,84°	1,91	33,83°	683,3 μμ
Buttersäure	55,39°	106,16°	1,91	50,77°	684,2 „
Crotonsäure	67,61°	130,77°	1,93	63,16°	678,1 „
Benzoesäure	72,41°	139,30°	1,92	66,89°	682,7 „
Phenylessigsäure	55,33°	108,06°	1,95	52,73°	673,5 „
Zimtsäure	59,94°	117,42°	1,95	57,48°	670,2 „
Hydrozimtsäure	46,52°	89,46°	1,92	42,94°	683,6 „
α-Phenylzimtsäure	42,74°	82,34°	1,92	39,60°	682,0 „
β-Phenylzimtsäure	30,94°	53,47°	1,72	22,53°	760,3 „

Der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ schwankt, abgesehen von der letzten Substanz, fast gar nicht, obwohl die Säureradikale sehr ungleich konstituiert und die Ester mit dem Alkohol verglichen sind. Bei der spezifischen Rotationsdispersion $[\alpha]_F - [\alpha]_C$ ist von einer Konstanz nichts zu bemerken.

Hagenbach[2]) hat aus Dispersionsbeobachtungen an den von Rupe dargestellten Derivaten des Methylenkampfers, Citronellals und Menthols die Formel:

$$\nu_a^2 = (\nu_C^2 - \nu_D^2)\,\frac{[\alpha]_F - [\alpha]_C - [\alpha]_E}{[\alpha]_C - [\alpha]_D} + \nu_E^2$$

abgeleitet, in welcher die Buchstaben ν Schwingungszahlen bedeuten und mit der Wellenlänge λ durch die Definition:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

verknüpft sind. ν_a ist eine die Dispersion der betreffenden Substanz kennzeichnende Konstante, und ihr reziproker Wert λ_a wird daher von Rupe als *charakteristische Wellenlänge* bezeichnet. Die in der vorangehenden Tabelle mitaufgenommenen Werte von λ_a zeigen, daß bei sich nahestehenden Stoffen ebenso wie die Dispersionskoeffizienten auch die charakteristischen Wellenlängen im allgemeinen nur wenig von einander abweichen. Solche

[1]) A. **409**, 341 (1915).
[2]) Ph. Ch. **89**, 570 (1915).

Fälle, in welchen wie beim β-Phenylzimtsäureester λ_a beträchtlich verschoben ist und um mehr als ± 10 bis 15 $\mu\mu$ vom normalen Wert der betreffenden Stoffklasse abweicht, werden von Rupe „relativ anomal" genannt.

Der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ hat bei den meisten aktiven Stoffen einen in der Nähe von zwei gelegenen Wert; größere Abweichungen sowohl nach oben wie nach unten sind aber keine Seltenheit.

§ 108. **Anomale Rotationsdispersion.** Von der allgemeinen Regel, daß das Drehungsvermögen dem Violett zu, also mit abnehmender Wellenlänge wächst, machen eine Reihe von Stoffen eine Ausnahme. Die Dispersionskurve steigt bei derartigen Stoffen zunächst zwar ebenfalls an, erreicht dann aber im Gegensatz zu sonst ein Maximum und fällt hierauf mehr oder weniger steil wieder ab. Man bezeichnet diese regelwidrigen Verhältnisse als *anomale Rotationsdispersion.*

Anomale Rotationsdispersion ist bei verdünnten wäßrigen Lösungen der Aepfelsäure, die linksdrehend sind, von Woringer[1]) beobachtet worden. Konzentrierte Lösungen sind wie die reine Säure selbst rechtsdrehend und nicht mehr anomal.

Konzentration p der Aepfelsäure	$[\alpha]^{20}_{r}$	$[\alpha]^{20}_{g}$	$[\alpha]^{20}_{gr}$	$[\alpha]^{20}_{bl}$	$[\alpha]_{v}$
5	−2,13°	−2,54°	−2,36°	−221°	1,46°
10	−1,78	−2,07	−1,80	−1,56	0,60
20	−1,07	−1,11	−0,67	−0,27	+1,13
30	−0,36	−0,15	+0,45	+1,03	+2,86
40	+0,35	+0,81	+1,58	+2,33	+4,59

Bis zu einem Gehalt von 13 % zeigen die Aepfelsäurelösungen für alle Strahlen Linksdrehung. Bei einem Gehalt zwischen 13 und 35 % drehen sie wohl die langwelligen Strahlen noch nach links, die kurzwelligen jedoch bereits nach rechts. Von 35 % ab besteht für alle Strahlen Rechtsdrehung. Die anomale Rotationsdispersion findet bis zum Gehalt von 22 % statt; die Dispersionskurven höher konzentrierter Lösungen zeigen das Maximum nicht mehr. Auch bei den wäßrigen Lösungen der Weinsäure[2]) tritt anomale Rotationsdispersion auf, zum Unterschied von der Apfelsäure jedoch erst bei höherer Konzentration. Mit zunehmendem Ge-

[1]) Ph. Ch. **36**, 336 (1901). Die Farbenangaben beziehen sich auf die fünf Landoltschen Strahlenfilter. Vergleiche Fußnote 1 auf Seite 260.

[2]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 93 (1838). — Arndtsen, A. ch. [3] **54**, 403 (1858). — Wendell, W. **66**, 1149 (1898).

halt der Lösung rückt hier das Maximum von Violett nach Grün vor, um sich mit steigender Temperatur wieder nach Violett zurückzuschieben.

Die anomale Rotationsdispersion ist mit einem Zeichenwechsel der Drehung verknüpft, der freilich nicht immer ins sichtbare Spektralgebiet zu liegen kommt. Sehr schön tritt er mitsamt dem Steilabfall des Drehungsvermögens an dem von Tschugaeff studierten Thioanhydrid der *l*-Menthyl-xanthogensäure $(C_{10}H_{19}O \cdot CS)_2S$ hervor[1]):

Thioanhydrid der *l*-Menthyl-xanthogensäure in Toluol

Konzentration $c = 5{,}657$											
λ	684	657	622	608	589	548	527	516	506	498,5	491
$[\alpha]_{\lambda}^{20}$	48,5	−49,8	−49,6	−48,4	−46,5	−34,3	21,3	−11,8	−2.2	+5,0	+11,8

Die Anomalie pflegt von einem ausgeprägten Einfluß des Lösungsmittels begleitet zu sein, der sich teils in wechselnder Drehungsrichtung, teils in ungewöhnlichen Werten der Dispersionskoeffizienten kundgibt. Ein lehrreiches Beispiel ist der von Tschugaeff und Glinin[2]) untersuchte Triphenyl-essigsäure-menthylester, dessen Molekularrotation $[M]_D^{20}$ in einer 18-prozentigen Lösung in Schwefelkohlenstoff + 59,2, in Chloroform dagegen − 18,7 beträgt. Der Dispersionskoeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ weicht von dem Durchschnittswerte 2 bedeutend ab und ist in dem ersten dieser Lösungsmittel zu hoch und in dem anderen zu niedrig. Näheren Einblick gewährt folgende noch andere Lösungsmittel einbeziehende Tabelle.

Lösungen des Triphenylessigsäure-*l*-menthylesters

Lösungsmittel	Konzentration c	$[\alpha]_C^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_E^{20}$	$[\alpha]_F^{20}$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$
Schwefelkohlenstoff	25,36	+ 9,51°	+ 13,25°	+ 18,82°	+ 24,86°	2,61
Schwefelkohlenstoff	19,22	+ 9,94°	+ 13,79°	+ 19,65°	+ 25,97°	2.61
Chloroform . . .	18,12	− 3,81°	4,39°	4,88°	− 5,18°	1,36
Toluol	26,17	− 3,04°	− 3,44°	− 3,67°	− 3,63°	1,20
Aceton	12,89	− 1,58°	1,58°	− 1,28°	− 0,70°	0,44

In der Acetonlösung ist dieser Dispersionskoeffizient sogar kleiner als 1 und die anomale Rotationsdispersion in voller Deutlichkeit vorhanden. Vermutlich besteht sie auch in den anderen Lösungen, nur scheint dort das Maximum im Ultraviolett zu liegen. Die Ursache der Anomalie ist

[1]) B. 42, 2246 (1909).
[2]) B. 45, 2760 (1912).

in dem Radikal der Triphenylessigsäure zu suchen, denn andere Menthylester, etwa der Phenylessigsäureester verhalten sich normal; der Dispersionskoeffizient des letzteren ist ebenfalls normal und beträgt 1,97. Die Triphenylessigsäure ist aber nicht die alleinige Ursache, denn andere aktive Ester derselben, z. B. der Bornyl- und der Fenchylester zeigen keine Anomalie.

Die anomale Rotationsdispersion bietet sich in drei verschiedenen Typen dar. Der erste Typus ist von Cotton[1]) an farbigen Substanzen entdeckt worden und steht in innigem Zusammenhang mit deren selektiver Lichtabsorption. Auch theoretisch läßt sich begründen, daß Absorptionsbanden den Verlauf der Dispersionskurve stören, und daß alsdann das Auftreten eines Maximums die Nähe eines solchen Bandes ankündet. Ein Stoff, bei dem dieser Zusammenhang besteht, ist das oben erwähnte Thioanhydrid der *l*-Menthylxanthogensäure; er ist grünlichgelb und beginnt daher im Violett zu absorbieren. Tschugaeff[2]) hat gemeinsam mit Ogorodnikoff noch weitere farbige aktive Schwefelverbindungen untersucht, so die lebhaft orange- bis kirschroten Dithioderivate

$$C_6H_5CS{-}N\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown CS{-}OR\end{matrix}$$

des *l*-Menthols, des *l*- und *d*-Borneols und des *l*-Fenchylalkohols. Alle diese Substanzen zeigen anomale Rotationsdispersion, deren Maximum und Steilabfall in dasselbe Spektralgebiet wie die Absorptionsbande, nämlich nach Grün und Blau zu liegen kommt.

Bei farblosen anomalen Verbindungen befindet sich die Absorptionsbande im Ultraviolett, und infolgedessen rückt auch das Maximum der Dispersionskurve in diese Region. Die Anomalie verrät sich dann im Sichtbaren nur noch durch zu hohe Werte der Dispersionskoeffizienten. Ein Beispiel dieser Art ist nach Tschugaeff[3]) der *d*-Kampfer, bei dem der Koeffizient $\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$ den Durchschnittswert 2 erheblich übersteigt und den Betrag 2,75 erreicht. Daß beim Kampfer das Rotationsmaximum tatsächlich im Ultraviolett und in der Gegend der Asorptionsbande liegt, wurde von Darmois[4]) photographisch nachgewiesen.

Der zweite Typus der anomalen Rotationsdispersion ist schon länger bekannt und wurde von Biot aufgefunden. Er beruht auf der Gegenwart mehrerer aktiver Stoffe mit entgegengesetzter Drehungsrichtung und kann daher durch Mischen geeigneter Substanzen künstlich nachgeahmt werden. Er wird repräsentiert z. B. durch die Aepfelsäure, die

[1]) A. ch. [7] 8, 347 (1896).
[2]) Ph. Ch. **74**, 503 (1910). Als Lösungsmittel diente Toluol.
[3]) Ph. Ch. **76**, 472 (1911). Lösungsmittel Toluol; $c = 4{,}494$.
[4]) A. ch. [8] **22**, 582 (1911). Lösungsmittel Methylalkohol.

Weinsäure und den Weinsäuredimethylester. Zur Erklärung nimmt man an, daß auf dem Wege der Dissoziation oder Assoziation oder tautomeren Umwandlung mindestens noch eine zweite Form des Stoffes entsteht, welche sich mit der ersten ins Gleichgewicht setzt. Die Dispersionskurven bilden sich dann durch Uebereinanderlagerung von Partialkurven und genügen beispielsweise beim Weinsäuremethylester nach Lowry und Abram[1]) Gleichungen von der Gestalt:

$$[\alpha] = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}.$$

Der dritte Typus wurde von Tschugaeff[2]) beschrieben und ist wie der zweite als eine optische Superposition aufzufassen. Während aber bei diesem die Partialdrehungen von asymmetrischen Atomen verschiedener Stoffe herrühren, stammen sie nunmehr von asymmetrischen Atomen ein und desselben Moleküls. Der dritte Typus wird also von Substanzen vertreten, in denen ein rechtsdrehender Komplex an einen linksdrehenden gekettet ist. Eine solche Substanz ist der Ester des *l*-Menthols mit der *d*-β-Kampfersulfonsäure, der sich anomal verhält, obgleich es die Komponenten nicht sind. Der Ester des Menthols mit der *l*-β-Sulfonsäure zeigt die Anomalie nicht und beweist damit die Notwendigkeit des entgegengesetzten Drehungssinnes der beiden asymmetrischen Komplexe.

Die Lichtabsorption.

§ 109. **Das Absorptionsspektrum.** Fällt weißes Licht auf einen farbigen Körper, so fehlen im Spektrum der durchgelassenen Strahlen bestimmte Farben, an deren Stelle nun Dunkelheit herrscht. Die fehlenden Strahlen hat der Körper absorbiert, und man bezeichnet daher dieses von schwarzen Feldern unterbrochene Spektrum als Absorptionsspektrum und das einzelne Feld je nach seiner Breite als Absorptionsstreifen oder Absorptionsbande. Das Auftreten solcher Streifen oder Banden verrät einen starken Wechsel des Absorptionsvermögens mit der Wellenlänge und kennzeichnet die Absorption als eine selektive. Bleibt das Absorptionsvermögen über längere spektrale Regionen hinweg von diesen Wechseln verschont, so nennt man die Absorption kontinuierlich[3]). Für das unsichtbare Spektralgebiet gelten dieselben Bezeichnungen.

---

[1]) Soc. **107**, 1187 (1915).

[2]) B. **44**, 2023 (1911).

[3]) Die Unterscheidung zwischen selektiver und kontinuierlicher Absorption ist ziemlich willkürlich. Kontinuierliche Absorption tritt häufig am ultravioletten Ende der Absorptionsspektren auf und ist wohl nichts anderes als der Anfang einer breiteren Absorptionsbande.

Die Absorption des einzelnen einfarbigen Strahls erfolgt nach dem Lambertschen Gesetz:

$$J = J_0 \cdot e^{-kd},$$

in welchem J_0 und J Intensität des in den Körper eintretenden und des aus ihm austretenden Lichtes, d die durchlaufene Schicht und e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeuten. k ist eine das Auslöschungsvermögen des Stoffes charakterisierende Konstante, denn je größere Werte k hat, desto dünnere Schichten schwächen die Intensität auf den gleichen Bruchteil. Bunsen und Roscoe[1]) schreiben das Gesetz in der Form:

$$J = J_0 \cdot 10^{-kd}$$

und nennen k den Extinktionskoeffizienten. Für den Fall, daß

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{10}$$

ist, kommt dann mit dekadischen Logarithmen:

$$log \frac{J}{J_0} = -k\,d$$

und

$$k = \frac{1}{d}.$$

Der Extinktionskoeffizient ist sonach der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke, in welcher die Substanz einen Strahl auf ein Zehntel seiner Intensität schwächt.

Der Extinktionskoeffizient von Lösungen richtet sich nach deren Gehalt. Ist nur der gelöste Stoff, nicht aber das Lösungsmittel absorbierend, so kann man ihn proportional der Konzentration setzen und die Beziehung:

$$k = \varepsilon \cdot c$$

annehmen, in welcher c die Anzahl Mole pro Liter mißt. Die neue Konstante ε, für welche gilt:

$$\varepsilon = \frac{k}{c},$$

und welche gleich dem Extinktionskoeffizienten bei der Konzentration 1 ist, heißt Molekularextinktion. Ihre Einführung in das Lambertsche Gesetz ergibt:

$$log \frac{J}{J_0} = -\varepsilon \cdot c \cdot d,$$

woraus für zwei Lösungen gleicher Absorption aber ungleicher Konzentration entspringt:

$$c_1 \cdot d_1 = c_2 \cdot d_2.$$

Diese Gleichung, in der sich die beiden Indizes auf die eine und die andere Lösung beziehen, bildet den Inhalt des Beerschen Gesetzes. *Die*

[1]) Pogg. **101**, 235 (1857).

Dicke gleich stark absorbierender Schichten ist bei Lösungen der Konzentration umgekehrt proportional.

Das Beersche Gesetz, das in Wirklichkeit nur die Konstanz der Molekularextinktion ausspricht, hat sich gut bewährt und darf überall da als gültig angenommen werden, wo der gelöste Stoff keiner von der Konzentration abhängigen chemischen Veränderung unterworfen ist. Solche Veränderungen treten vielfach bei Metallsalzen in Erscheinung, z. B. beim Kupferchlorid, das in konzentrierter Lösung grün und in verdünnter blau ist. Sie beruhen auf Komplexbildung und nicht auf Ionisation, denn nach dem von Hantzsch erbrachten Nachweis[1]) ist der bloße Vorgang der elektrolytischen Dissoziation noch kein Hemmschuh des Beerschen Gesetzes.

Die Extinktionskoeffizienten lassen sich im Sichtbaren mit Spektralphotometern und im Ultraviolett auf photographischem Wege[2]) ermitteln[3]). Zur Veranschaulichung des Absorptionsspektrums trägt man in ein Koordinatensystem die Schwingungszahlen als Abszissen und die Extinktionskoeffizienten als Ordinaten ein und gewinnt so Kurven, die aus einzelnen kuppenförmigen Erhebungen mit mehr oder weniger tief eingeschnittenen Zwischensenkungen bestehen. Jede solche Erhebung stellt eine Absorptionsbande dar, deren Stärke durch die Höhe ihres höchsten Punktes und deren spektrale Lage durch die Schwingungszahl dieses als Maximum oder auch als Kopf bezeichneten Punktes gemessen wird.

Nach einem anderen, von Hartley ausgearbeiteten und für das Ultraviolett wichtigen Verfahren, das viel häufiger angewandt wird und für die Untersuchungen von Lösungen dient, nimmt man das Absorptionsspektrum für verschiedene Schichtdicken und Konzentrationen photographisch auf und bestimmt im Negativ für jedes einzelne der so erhaltenen Spektren die Grenzen der Absorptionsbanden. In einem Koordinatensystem, dessen Abszissen wieder die Schwingungszahlen, dessen Ordinaten aber die Schichtdicken sind, konstruiert man dann aus der Schwingungszahl der Grenzen und aus der zugehörigen Schichtdicke eine Kurve. In diesen sogenannten Schwingungskurven bieten sich die Absorptionsbanden als sackartig herabhängende Ausbuchtungen dar und sind die Köpfe durch die tiefsten Punkte gegeben. Nach einem Vorschlage von Baly und Desch[4]) zeichnet man nicht die Schichtdicken selbst, sondern die Logarithmen derselben als

---

[1]) Ph. Ch. 86, 624 (1914). B. 50, 1422 (1917).

[2]) V. Henri und J. Bielecki, B. 46, 1304 (1913). — V. Henri, Physik. Zeitschr. 14, 515 (1913).

[3]) Die Methoden der Absorptionsbestimmung und -messung sind in folgenden Werken beschrieben. Baly, Spektroskopie, deutsch von Wachsmuth (Berlin 1908). — Ley, Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen (Leipzig 1911).

[4]) Soc. 85, 1029 (1904).

Ordinaten ein und erreicht damit, daß die Kurven gedrungener und übersichtlicher werden. Die Tiefe einer Ausbuchtung ist ein Maßstab für die Hartnäckigkeit der Bande beim Verdünnen und führt daher auch die Bezeichnung „Beständigkeit" oder „Persistenz" der Bande.

Die Angabe der Wellenlänge geschieht in der Spektroskopie bald in $\mu\mu$, bald in Ångström-Einheiten, die 10mal kleiner sind. Wir werden im folgenden nur die ersteren gebrauchen[1]), da die meistens beschränkte Genauigkeit der Beobachtungen ein feineres Maß nicht erfordert. Als Schwingungszahl verwendet man nach Hartley nicht den aus der Wellentheorie des Lichtes sich ergebenden unhandlich großen Wert, sondern einfach die Zahl der Wellen, die im luftleeren Raum auf 1 Millimeter entfallen. Um sie zu berechnen, dividiert man die in $\mu\mu$ gemessene und auf das Vakuum bezogene Wellenlänge in 10^6. Hiernach erstreckt sich das vom Rot zum Violett reichende sichtbare Spektrum zwischen den Schwingungszahlen 1300 und 2500, und bei der letzteren beginnt das Ultraviolett, das bis zur Zahl 5000 noch ziemlich leicht zugänglich ist.

Solange es sich nur um qualitative Beziehungen und um das sichtbare Gebiet handelt, lassen sich viel anschaulicher und lebendiger als durch Zahlen die Zusammenhänge an Hand von Farbenangaben schildern. Um einen einfachen Rückhalt am Absorptionsspektrum zu haben, kann man sich den Einfluß chemischer Eingriffe so vorstellen, als ob durch sie eine im Ultraviolett gelegene Absorptionsbande ins Sichtbare hereinrücke. Sowie die Bande die Grenze zum Violett überschreitet, hört die Substanz auf farblos zu sein. Da sie die violetten Strahlen absorbiert, erscheint sie in der dazu komplementären Farbe, und das ist grüngelb. Die Wirkung des Vorrückens der Bande läßt sich aus nachstehender Zusammenstellung, in welcher die Farben des Sonnenspektrums in komplementären Paaren angeordnet sind, leicht ablesen:

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange
Blaugrün	Rot
Grün	Purpur.

Die Farbe verschiebt sich von Grüngelb über Gelb nach Orange, Rot, Purpur, Violett, Indigo, Cyanblau, Blaugrün und Grün. Man bezeichnet diesen Uebergang als eine Vertiefung und den entgegengesetzten als eine Erhöhung der Farbe. Schütze[2]) nennt Atome oder Gruppen, die vertiefend wirken, bathochrom, und solche, die erhöhend wirken, hypsochrom.

---

[1]) Für das Ultrarot ausnahmsweise μ.

[2]) Ph. Ch. 9, 115 (1892).

Die darzulegenden Farbenbeziehungen befassen sich, und dies ausdrücklich zu betonen, nur mit der Eigenschaft der Stoffe, farbig zu sein, nicht jedoch mit der Eigenschaft, zu färben. Ob eine farbige Substanz ein Farbstoff ist, d. h. ob sie mit oder ohne Beize an einer Gespinstfaser oder an einem anderen Gegenstand zu haften vermag, hängt weder von der Farbe noch vom Absorptionsspektrum ab.

§ 110. **Die Absorption im Ultrarot.** Das ultrarote Spektralgebiet, das bis jetzt noch wenig erforscht ist, kann mit Hilfe des Bolometers und in der Nähe des sichtbaren Spektrums auch auf photographischem Wege untersucht werden. Abney und Festing[1]) beobachteten, daß das Aethyl und das Phenyl bestimmte Banden besitzen, die in einer Reihe von Verbindungen auftreten. Julius[2]) fand, daß das Methyl eine bei 3,45 μ gelegene Bande hervorruft, und daß das Absorptionsspektrum von Verbindungen sich nicht additiv aus den Spektren der Elemente vorher bestimmen läßt. Puccianti[3]) wies nach, daß in Verbindungen, welche den Rest CH enthalten, so in Alkoholen, Halogenderivaten und aromatischen Kohlenwasserstoffen eine schmale bei 1,71 μ liegende Bande vorhanden ist, und daß bei Benzolderivaten zwei weitere Banden bei 2,18 μ und 2,49 μ hinzukommen.

Eine zusammenfassende Uebersicht über eigene und fremde Untersuchungen wurde von Coblentz[4]) gegeben, der dabei im wesentlichen folgende Resultate feststellte. Die Struktur ist von großem Einfluß auf das Absorptionsspektrum, und isomere Verbindungen zeigen im allgemeinen bedeutende Unterschiede. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums mit zunehmendem Molekulargewicht ist nicht zu bemerken, dagegen bewirkt der Eintritt von Methyl oder einer Aminogruppe Entstehen neuer Banden. Substanzen, welche Schwefel oder Halogen enthalten, sind durchlässiger als die entsprechenden Wasserstoff-, Sauerstoff-, Hydroxyl- oder Stickstoffverbindungen. Die Kohlenwasserstoffe besitzen ein charakteristisches Spektrum mit Absorptionsbanden bei 0,83 bis 0,86 μ, 1,67 bis 1,72 μ, 3,25 bis 3,43 μ, 6,75 bis 6,86 μ und 13,6 bis 14 μ; ihre erste große Bande findet sich in der Gegend von 3,2 μ, worauf in der Regel ein durchlässiger Bezirk zwischen 4 μ und 5 μ folgt. Außer den charakteristischen Banden treten bei den Kohlenwasserstoffen noch gewisse andere Banden an Stellen auf, die streng harmonisch zueinander liegen, d. h. deren Wellenlängen sich wie 2 : 1 verhalten. Coblentz faßt die wichtigsten der verschiedenen Ergebnisse in folgende Tabelle zusammen.

---

1) Phil. Transact. **172**, 887 (1882).

2) Verhandl. koninkl. Acad. Amsterdam **1**, Nr. 1 (1892).

3) Nuovo Cim. **11**, 241 (1900). Physik. Zeitschr. **1**, 49, 494 (1900).

4) Jahrbuch der Radioakt. u. Elektronik **4**, 7 (1908). Daselbst die gesamten Literaturangaben.

Gruppe	Charakteristische Maxima					
CH_2 oder CH_3	3,43 μ	6,86 μ	13,6 μ bis 13,8 μ und 14 μ			
NH_2	2,96 μ	6,1 μ bis 6,15 μ				
C_6H_5	3,25 μ	6,75 μ	8,68 μ	9,8 μ	11,8 μ	12,95 μ
NO_2			7,47 μ	9,08 μ?		
OH	2,95 μ	3,0 μ				
NCS		4,78 μ				
SO_4		4,55 μ	8,7 μ	9,1 μ		

Diese charakteristischen Maxima bleiben in den Verbindungen erhalten, so beispielsweise im Phenylsenföl, bei dem die charakteristische Bande des Senföls über die Banden des Benzolkerns gelagert ist.

§ 111. **Die Chromophore.** Das Auftreten der Farbe ist mit dem Vorhandensein gewisser Atomgruppen verquickt, die man als Träger der Ursache auffaßt und als Chromophore bezeichnet. O. N. Witt[1]), von dem dieser Name geschaffen wurde, hat der Anschauung bestimmteren Ausdruck verliehen und als erster eine Anzahl einfacher Gruppen als Chromophore angesprochen.

Ein Chromophor von einfacher Zusammensetzung, an dem der leitende Gedanke klar hervortritt, ist die *Azogruppe:*

$$-N=N-.$$

In Verkettung mit dem farblosen Benzol bildet sie das orangerote Azobenzol:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_5,$$

das seine Farbe unzweifelhaft ihrer Gegenwart verdankt, denn Verbindungen wie das Biphenyl:

$$C_6H_5-C_6H_5,$$

in dem sie ganz fehlt, oder Kohlenwasserstoffe wie das Diphenylmethan oder das Dibenzyl:

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 \qquad C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5,$$

wo sie durch aliphatische Reste ersetzt ist, sind völlig farblos. Ihre chromophore Wirksamkeit beruht auf der gegenseitigen Doppelbindung ihrer beiden Stickstoffatome und wird durch Aufheben dieser Bindungsart vollkommen vernichtet. Das Hydrazobenzol:

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5,$$

das Reduktionsprodukt des Azobenzols, ist rein weiß und enthält die Doppelbindung nicht mehr. Durch Oxydation, zu welcher es stark neigt,

[1]) B. **9**, 522 (1876).

verwandelt es sich leicht wieder in das intensiv farbige Azobenzol zurück und legt so die Bedeutung der Doppelbindung offen vor Augen. Auch viele andere chromophorhaltige Substanzen lassen sich zu derartigen farblosen, leicht zurückoxydierbaren Verbindungen, zu Leukoverbindungen, reduzieren.

Die Wirksamkeit eines Chromophors ist wechselnd und richtet sich nach der Natur des übrigen Teils des Moleküls. Wird die Azogruppe nicht mit aromatischen, sondern mit aliphatischen Radikalen verkettet, so hellt sich die Farbe stark auf. Während das Azobenzol noch intensiv orangerot ist, bildet das Methan-azobenzol:

$$CH_3{-}N{=}N{-}C_6H_5$$

ein nur hellgelbes Oel[1]) und das Azomethan:

$$CH_3{-}N{=}N{-}CH_3$$

ein sogar farbloses Gas, das erst nach der Verflüssigung einen schwach gelblichgrünen Schimmer aufweist[2]). Der tiefere Sinn dieser Abschwächung ergibt sich aus dem Studium der Absorptionsspektren[3]). Die Azogruppe ruft eine bestimmte Absorptionsbande hervor, die beim Azobenzol sich fast ganz im Sichtbaren befindet und in einer alkoholischen Lösung derselben ein ungefähr bei 453 μμ gelegenes Maximum hat. Beim Methanazobenzol hat die Bande sich mehr ins Ultraviolett zurückgezogen und das Maximum nach 407 μμ verlegt. Beim Azomethan ist sie so weit ins Ultraviolett zurückverschoben, daß nur noch die letzten Ausläufer ins Sichtbare hereinreichen; das Maximum ist bis nach 348 μμ zurückgedrängt. Das Nachlassen der Wirksamkeit des Chromophors erklärt sich also physikalisch einfach dadurch, daß die entsprechende Absorptionsbande nach Gebieten kürzerer Wellen zurückweicht. Allerdings wird zugleich auch die Bande etwas geschwächt; dieser Umstand tritt jedoch gegenüber der starken Verschiebung ganz in den Hintergrund.

Analog der Azogruppe enthalten auch die meisten anderen Chromophore eine mehrfache Bindung, und jedesmal ist diese die Quelle der Wirksamkeit. *Die Chromophore sind also ungesättigte Gruppen.* In Ueberschätzung des Begriffes der Ungesättigtheit ist schon die Meinung ausgesprochen worden, daß ein Chromophor umso wirksamer sei, d. h. daß seine Absorptionsbande nach umso längeren Wellen rücke, je stärker ungesättigt er ist. Die Hinfälligkeit dieser Auffassung wurde von H. Kauffmann[4]) nachgewiesen, der dabei zeigte, daß der Begriff der

[1]) Tafel, B. 18, 1742 (1885).
[2]) Thiele, B. 42, 2579 (1909).
[3]) Hantzsch und Lifschitz, B. 45, 3011 (1912).
[4]) B. 50, 630, 1623 (1917). Siehe dazu: J. Lifschitz, Z. f. wiss. Phot. 16, 101 (1916). B. 50, 906 (1917).

Ungesättigtheit unklar und jeglicher Messung unzugänglich ist und somit auch keiner Regel als Unterlage dienen kann.

Ein Chromophor, der keine mehrfache Bindung enthält, ist das Jodatom. In den Alkyljodiden ruft es eine Absorptionsbande hervor, die nach Crymble, Stewart und Wright[1]) im Ultraviolett bei 256 μμ liegt. Häufen sich die Jodatome, so verschiebt sich die Absorption nach längeren Wellen und im Methylenjodid CH_2J_2 ist die Bande, die sich im Methyljodid CH_3J noch bei 256 μμ befindet, nach 303 μμ vorgerückt. Schließlich tritt auch Farbe auf; während Methyl- und Methylenjodid noch farblos sind, ist Jodoform CHJ_3 gelb und Tetrajodkohlenstoff dunkelrot[2]). Das Jodatom ist also trotz Fehlen einer mehrfachen Bindung ein wahrer Chromophor; da man es aber im Hinblick auf seine große Neigung, höhere Valenzstufen anzunehmen, als ungesättigt betrachten kann, läßt es sich dennoch den übrigen Chromophoren an die Seite stellen. Ein anderer Chromophor, der keine mehrfache Bindung birgt, ist die von ihm durch Addition von Chlor entstehende Gruppe $-JCl_2$[3]).

Die erwähnten Jodderivate des Methans beweisen, daß weder die Absorption noch die Farbe eine additive Eigenschaft ist, denn sonst hätte jedes neu hinzutretende Halogenatom die Bande nur verstärken, keineswegs aber verschieben dürfen. Sind die Eintrittsorte weiter voneinander entfernt, so vermindert sich die gegenseitige Beeinflussung, und nun können sich allerdings die Aenderungen additiv gestalten. Das Aethylenjodid JCH_2CH_2J, in dem die beiden Jodatome durch zwei Kohlenstoffatome voneinander getrennt sind, zeigt das Band noch an der gleichen Stelle wie das Aethyljodid, jedoch viel kräftiger entwickelt[1]).

Auch an der Azogruppe ist leicht zu erkennen, daß Absorption und Farbe empfindliche konstitutive Eigenschaften sind. Wären sie dies nicht, so hätten die oben genannten Azokörper alle drei die Absorptionsbande in der gleichen spektralen Region aufweisen müssen.

§ 112. **Selbständige und unselbständige Chromophore.** Die aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffe sind in reinem Zustande völlig farblos und bis sehr tief ins Ultraviolett hinein äußerst lichtdurchlässig. Wasserstoffatomen und gesättigten Kohlenstoffketten wohnen also keinerlei farbgebende Funktionen inne. Wenn durch Eintritt eines Chromophors in diese Kohlenwasserstoffe eine farbige Substanz entsteht, so kann der Sitz der absorptionserregenden Ursache daher nur im Chromophor selbst zu suchen sein. Man pflegt die Chromophore je nach der erzeugten Farbtiefe in starke und schwache einzuteilen; diese Unterscheidung ist

[1]) B. 43, 1183 (1910).

[2]) Ueber die Absorptionsspektren der Jodderivate des Methans: Massol und Faucon, C. r. 164, 813 (1917).

[3]) H. Kauffmann und J. Fritz, B. 41, 4413 (1908).

aber nur so lange brauchbar, als es sich um gröbere Gegensätze handelt, denn für feinere Einzelheiten ist einzig und allein das Absorptionsspektrum zulässig.

Streng genommen dürften nur solche Atomgruppen als Chromophore bezeichnet werden, deren Wasserstoff- und Alphylverbindungen farbig sind. Die anderen Gruppen, welche Wasserstoff- und Alphylverbindungen liefern, die darum farblos sind, weil die Absorptionsbanden noch ganz im Ultraviolett liegen, wären demnach aus der Reihe der Chromophore auszuscheiden. Nun hat uns schon das Beispiel der Jodderivate des Methans gelehrt, daß es ein einfaches Hilfsmittel gibt, um die farbgebende Wirkung einer absorbierenden Gruppe anzufachen, und das ist die Häufung. Wir dürfen daher den Begriff des Chromophors nicht zu eng fassen und *verstehen nunmehr ganz allgemein unter einem Chromophor eine Atomgruppe, die ungehäuft oder gehäuft, mit Alphylen oder mit Wasserstoff verbunden, Farbe hervorruft.*

Um die Unterschiede, die sich hiernach in den verschiedenen Chromophorarten ausdrücken, festzunageln, hat Kauffmann[1]) die Bezeichnungen selbständig und unselbständig vorgeschlagen. Ein selbständiger Chromophor ist ein solcher, der schon für sich allein mit den Alphylen oder mit Wasserstoff Farbe bewirkt; ein unselbständiger dagegen ein solcher, der vorher noch der Häufung entweder mit sich selbst oder mit einem anderen unselbständigen Chromophor bedarf. Die beiden Arten stufen sich in mannigfaltiger Weise ab.

Ein einfaches Beispiel eines selbständigen Chromophors ist die *Nitrosogruppe:*

$$-N=O.$$

Der Nachweis der chromophoren Natur dieser Gruppe ist zwar etwas erschwert, weil die primären und sekundären Nitrosoparaffine sich als Isonitrosoverbindungen verhalten; er gelingt aber leicht, wenn man diese Umlagerung verhindert und zu den tertiären Vertretern der Reihe greift. Das tertiäre Nitrosobutan $(CH_3)_3C \cdot NO$ ist in monomolekularem Zustand, das ist geschmolzen oder in Lösung, tiefblau. Nach Baly und Desch[2]) zeigt die ätherische Lösung im Sichtbaren eine Absorptionsbande, deren Maximum in der Gegend von 670 μμ liegt. Das tertiäre Nitrosopentan $(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot NO$ ist in monomolekularem Zustand gleichfalls tiefblau.

Ein selbständiger Chromophor, der keine mehrfache Bindung enthält, ist die zweiwertige Gruppe:

$$\begin{array}{c} -\mathrm{Se}- \\ / \quad \backslash \\ \mathrm{Br} \quad \mathrm{Br} \end{array}$$

[1]) B. **40**, 2344 (1907).

[2]) Soc. **93**, 1754 (1908).

Als Beleg sei das Methylselenidbromid $(CH_3)_2SeBr_2$ angeführt, das schwefelgelbe Blätter bildet[1]). Dieser Chromophor ist ebenso wie die Nitrosogruppe rein anorganischer Natur, und dasselbe gilt auch von der Azogruppe, die, wie das geringe Farbenüberbleibsel des Azomethans beweist, an der Grenze zwischen den selbständigen und unselbständigen Chromophoren steht.

Eine Gruppe, die uns das Verhalten der unselbständigen Chromophore charakteristisch offenbart, ist das *Karbonyl*:

$$\begin{array}{c} -\mathrm{C}- \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array}$$

Die Wasserstoff- und die Alphylverbindungen dieser Gruppe sind die aliphatischen Aldehyde und Ketone. Sofern sie nur ein einziges Karbonyl enthalten, sind sie ohne Ausnahme ganz farblos; dagegen absorbieren sie im Ultraviolett. Purvis und Mc Cleland[2]) haben die einfacheren Vertreter der Reihe im Dampfzustand untersucht und im einfachsten derselben, im Formaldehyd H_2CO, zahlreiche schmale Banden beobachtet, die sich über das Spektralgebiet von 353,0 bis 274,5 μμ erstrecken. Der Acetaldehyd $(CH_3)HCO$ zeigt an Stelle der vielen Banden nur noch eine einzige, die stark und breit ist und beim unter Normaldruck stehenden Dampf von 301 bis 275 μμ reicht. Der Propionaldehyd $(C_2H_5)HCO$ verhält sich ähnlich und auch das Aceton $(CH_3)_2CO$ schließt sich an, bloß daß bei diesem die Bande sich tiefer ins Ultraviolett hinein, nämlich in die Region von 262 bis 274 μμ zurückzieht. Aus diesen Beispielen geht hervor, daß der Absorptionsbereich des Karbonyls vom sichtbaren Spektralgebiet weit entfernt ist und in dem Maße weiter abrückt, als am Chromophor haftender Wasserstoff durch Methyl substituiert wird.

Farbe tritt auf, sobald zwei Karbonyle vorhanden sind. Glyoxal[3]), Methylglyoxal[4]) und Diacetyl:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H-C-C-H} \\ \;\;\|\;\;\;\| \\ \;\;\mathrm{O}\;\;\mathrm{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{H-C-C-CH_3} \\ \|\;\;\;\| \\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{CH_3-C-C-CH_3} \\ \|\;\;\;\| \\ \mathrm{O}\;\;\mathrm{O} \end{array}$$

sind alle drei gelb. Der Dampf des Glyoxals zeigt nach Purvis und Mc Cleland sehr viele schmale Banden, die schon im Sichtbaren einsetzen und die Region von 477,0 bis 344,5 μμ bedecken. Das Diacetyl ergibt Banden, die weniger scharf sind und bei 450 μμ beginnen.

Das Verhalten der Lösungen stimmt mit dem der Dämpfe überein; nur sind jetzt in den Fällen, wo der Dampf die zahlreichen schmalen Banden zeigt, diese zu einer einzigen breiten verschmolzen. Das Aceton

[1]) Jackson, A. **179**, 5 (1875).
[2]) Soc. **101**, 1810 (1912).
[3]) Harries und Temme, B. **40**, 167 (1907).
[4]) Meisenheimer, B. **45**, 2636 (1912).

zeigt in alkoholischer Lösung nach Baly und Desch[1]) das Maximum bei 263 μμ, das Diacetyl nach Stewart und Baly[2]) bei 417 μμ. Quantitative Versuche, die Bielecki und V. Henri[3]) ausführten, haben für die Maxima andere Werte ergeben, ohne aber das Bild im wesentlichen zu ändern. Nachstehende Tabelle, welche außerdem die Molekularextinktion für Licht von der Wellenlänge des Maximums enthält, gibt einen Ueberblick über diese und einige andere Befunde.

Karbonylverbindungen		λ_{max}	ε_{max}
Acetaldehyd . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot H$	277,5 μμ	6,2
Propionaldehyd .	$C_2H_5 \cdot CO \cdot H$	276,2 „	9,8
Butyraldehyd . .	$C_3H_7 \cdot CO \cdot H$	282,5 „	13,0
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	270,6 „	15,8
Diacetyl	$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$	286,2 „	28

Durch die Gegenwart des zweiten Karbonyls hat sich die Molekularextinktion bedeutend vergrößert und die Bande nach längeren Wellen verschoben und dabei so verstärkt, daß sie nun ins sichtbare Gebiet hereingreift.

Nicht von allen Chromophoren sind Wasserstoff- und Alphylverbindungen bekannt. In solchen Fällen gewähren oft Phenylverbindungen Anhaltspunkte über die Selbständigkeit. Das Benzol ist eine farblose Substanz, die erst im Ultraviolett und zwar in mehreren Banden zwischen den Wellenlängen 271 und 233 μμ absorbiert[4]). Ankettung von gesättigten Resten, d. h. von Alphylen verschiebt den Absorptionsbezirk nur wenig, hingegen ist Ankettung von Chromophoren von großem Einfluß. Das Karbonyl verstärkt die Absorption und drängt sich nach längeren Wellen vor. Der Benzaldehyd $(C_6H_5)HCO$ zeigt drei Banden, deren Maxima bei 328,0 μμ, 280,5 μμ und 244,0 μμ liegen und von denen insbesondere die letzte außerordentlich stark und sehr viel stärker als die Benzolbanden ist[5]). Das Acetophenon $(C_6H_5)(CH_3)CO$ schließt sich ihm an und zeigt die Maxima bei 318,6 μμ, 278,5 μμ und 241,5 μμ. Trotz der weitgehenden Abänderung des Absorptionsspektrums bleiben diese beiden Substanzen aber dennoch farblos.

Kettet sich dagegen die Nitrosogruppe an das Phenyl, so tritt wie in der aliphatischen Reihe Farbe auf. Sie ist sogar noch etwas vertiefter,

[1]) Soc. 85, 1029 (1904).
[2]) Soc. 89, 503 (1906).
[3]) B. 46, 3627 (1913).
[4]) Baly und Collie, Soc. 87, 1332 (1905).
[5]) Bielecki und V. Henri, B. 47, 1709 (1914). — Siehe auch: Waliaschko, Ж. 42, 751 (1910).

denn das Nitrosobenzol ist grün. Der Unterschied zwischen den selbständigen und unselbständigen Chromophoren drückt sich also auch in den Phenylverbindungen aus.

Der Ersatz des Alphyls durch Phenyl verschiebt nicht bloß beim Karbonyl und bei der Nitrosogruppe die Absorption nach längeren Wellen, sondern auch bei den anderen Chromophoren. Daher kommt es, daß ein Chromophor, der wie die Azogruppe an der Grenze zwischen den beiden Arten steht, fast farblose aliphatische, aber intensiv farbige aromatische Alkylverbindungen liefert. Wir können daher das Einteilungsprinzip der Chromophore auf die Phenylverbindungen ausdehnen und es durch folgenden Satz ergänzen: Einwertige Chromophore, deren Phenylverbindung vertiefter farbig als das Methan-azobenzol, und zweiwertige Chromophore, deren Diphenylverbindung vertiefter farbig als das Azobenzol ist, sind unter die selbständigen einzureihen. Die anderen, die sich umgekehrt verhalten, gehören zu den unselbständigen.

Auf Grund dieser Ergänzung ist leicht festzustellen, daß im Gegensatz zum Karbonyl das *Thiokarbonyl:*

$$\begin{array}{c}-\text{C}-\\ \| \\ \text{S}\end{array}$$

ein selbständiger Chromophor ist. Baumann und Fromm[1]) gewannen das Thioacetophenon $(CH_3)(C_6H_5)CS$ als blaue Flüssigkeit, Gattermann und Schulze[2]) erhielten das Thiobenzophenon als tiefblaues Oel, das zu blauen Nadeln erstarrte. Da die Farbe gegenüber den entsprechenden Azoverbindungen gewaltig vertieft ist, muß das Thiokarbonyl als ein sogar sehr selbständiger Chromophor angesehen werden.

Ferner ist leicht zu erkennen, daß abweichend von der Nitrosogruppe die *Nitrogruppe:*

$$-N\begin{smallmatrix}\leqslant O\\ \leqslant O\end{smallmatrix}$$

zu den unselbständigen Chromophoren gehört. Das Nitrobenzol $C_6H_5 \cdot NO_2$ ist ein schwach gelbliches Oel, welches in alkoholischer Lösung ein Band aufweist, dessen allerdings wenig ausgeprägtes Maximum bei etwa 254 $\mu\mu$ liegt[3]). Das gleiche Ergebnis hätte man hier freilich auch unmittelbar aus aliphatischen Nitrokörpern ableiten können. Das Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$ ist eine farblose, auch im Ultraviolett ziemlich durchlässige Flüssigkeit; es zeigt in alkoholischer Lösung nach Hantzsch und Voigt[4]) eine

---

[1]) B. 28, 895 (1895).

[2]) B. 29, 2944 (1896).

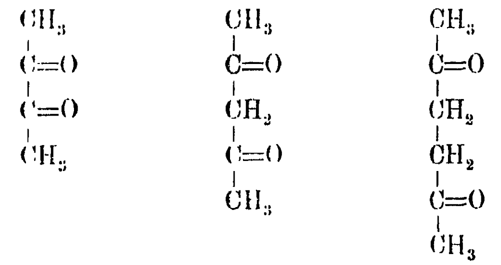
[3]) Das Band geht fast sofort in kontinuierliche Absorption über. — Crymble, Stewart und Wright, B. 43, 1192 (1910).

[4]) B. 45, 85 (1911).

schwache Bande, die das Maximum ungefähr bei 272 μμ hat und von 250 μμ an in kontinuierliche Absorption übergeht.

§ 113. **Konjugierte Chromophore.** Damit unselbständige Chromophore Farbe hervorrufen, müssen sie gehäuft werden; die Häufung hat aber nach einem anderen Gesichtspunkt wie bei der Eurogenie zu erfolgen. Fast alle unselbständigen Chromophore enthalten eine mehrfache Bindung, und wichtiger als das Sichscharen um ein und dasselbe Zentralatom ist die gegenseitige Anordnung dieser Bindungen. *Damit die Häufung unselbständiger Chromophore Farbe hervorruft, müssen die mehrfachen Bindungen dieser Chromophore einander konjugiert sein.*

Die Notwendigkeit der Konjugation tritt vor allem beim Karbonyl mit voller Klarheit zutage. Von den Diketoderivaten der Paraffine sind nur diejenigen durch Farbe ausgezeichnet, in denen die beiden Karbonyle unmittelbar aneinander haften. Schieben sich gesättigte Kohlenwasserstoffreste dazwischen, so bleibt die Substanz farblos und der Absorptionsbereich im Ultraviolett. Diacetyl ist gelb, dagegen sind Acetylaceton und Acetonylaceton farblos.



Diacetyl Acetylaceton[1]) Acetonylaceton.

Das Acetonylaceton verhält sich gewissermaßen wie ein verdoppeltes Aceton. Nach Bielecki und V. Henri[2]) wird beim Uebergang vom Aceton zum Acetonylaceton die Absorptionsbande nur kräftig verstärkt, aber nicht verschoben. In alkoholischer Lösung hat das Maximum eine Wellenlänge von 270,8 μμ und eine Molekularextinktion von 128.

Konjugiert sich zwei einander konjugierten Karbonylen noch ein drittes, so rückt das Absorptionsgebiet noch weiter ins Sichtbare herein und die Farbe vertieft sich bedeutend. Das einfachste Triketon dieser Art ist das Triketopentan, ein intensiv orangerotes Oel[3]), das nicht nur durch seine Farbe, sondern auch auf andere Weise die Wichtigkeit der Konjugation offenbart. Die Substanz nimmt leicht Wasser auf und ver-

[1]) Das Acetylaceton ist stark enolisiert. Dies stört aber die Betrachtungen kaum, denn auch das in der Mitte methylierte und daher nicht umlagerungsfähige Dimethyl-acetylaceton ist völlig farblos.

[2]) B. **46**, 3640 (1912).

[3]) Sachs und Barschall, B. **34**, 3052 (1901).

wandelt sich dabei in ein festes Hydrat, das völlig farblos ist. Die Hydratbildung vollzieht sich unter Sprengung der Doppelbindung des mittleren Karbonyls, das in die nicht mehr chromophore Gruppe $C(OH)_2$ übergeht; die Konjugation der übrigen Karbonyle wird dadurch unterbrochen und die Farbe verschwindet.

CH_3	CH_3
|	|
C=O	C=O
|	|
C=O	HO—C—OH
|	|
C=O	C=O
|	|
CH_3	CH_3
Triketopentan, orangerot	Triketopentanhydrat, weiß.

Der Kohlenstoff des mittleren Karbonyls spielt im Triketopentan die Rolle eines Häufungszentrums, das zwei Chromophore trägt und überdies selbst Glied eines Chromophors ist. Diese Häufungsart, durch welche das folgende System *gekreuzt* konjugierter Doppelbindungen:

=C
|
C=
|
=C

entsteht, findet sich in sehr vielen farbigen Verbindungen und begünstigt das Auftreten von Farbe ganz besonders.

Auch in Verkettung mit Phenyl entfalten die Systeme konjugierter Karbonyle ihre Wirkung. Die Reihe der Polyketone ist hier bis zum Tetraketon hinauf bekannt, und sehr schön läßt sich verfolgen, wie mit jedem neu hinzukommenden Karbonyl die Farbe sich vertieft. Das erste Keton der Reihe, das Benzophenon, absorbiert noch ganz im Ultraviolett und ist daher farblos; die übrigen Ketone sind alle farbig.

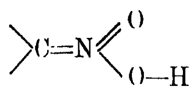
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|	|
C=O	C=O	C=O	C=O
|	|	|	|
C_6H_5	C=O	C=O	C=O
	|	|	|
	C_6H_5	C=O	C=O
		|	|
		C_6H_5	C=O
			|
			C_6H_5
Benzophenon, weiß	Benzil, hellgelb	Diphenyltriketon[1]), goldgelb	Diphenyltetraketon[2]), rot.

Einer der Hauptgründe, warum das Karbonyl den Nachweis der Notwendigkeit der Konjugation so leicht ermöglicht, ist seine Zweiwertig-

[1]) Neufville und Pechmann, B. 23, 3379 (1890).
[2]) Abenius und Söderbaum, B. 24, 3034 (1891).

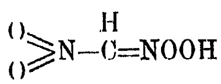
keit, denn diese gestattet seinen Einbau in die Molekülgerüste auf mannigfaltige Weise. Bei den einwertigen Chromophoren ist der Nachweis viel schwieriger zu erbringen, da sie, wenn sie sich mit einem Alkyl kombinieren sollen, überhaupt kein konjugiertes System bilden können, und wenn sie sich mit sich selbst kombinieren sollen, dies höchstens zu zweit tun können. Unter Einbeziehung der Tautomerieerscheinungen, zu welchen die meisten Chromophore neigen, läßt sich aber auch in diesen Fällen ein klares Bild gewinnen.

Wichtige Einblicke gewährt die Nitrogruppe, und an den umlagerungsfähigen aliphatischen Nitroverbindungen, deren chemisches und optisches Verhalten in erster Linie von Hantzsch[1]) aufgeklärt wurde, tritt der Einfluß der Konjugation besonders kontrastvoll hervor. Durch die Umlagerung entsteht aus der gewöhnlichen die *aci-Nitrogruppe* und der Komplex:

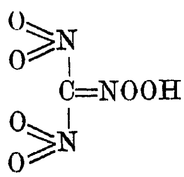


welcher gleichfalls ein unselbständiger Chromophor ist. Er spaltet Wasserstoffionen ab, und der Rest C : NOO′, der auch in den Alkalisalzen vorhanden ist, bildet den wirksamen Bestandteil. Nitromethan und Nitroäthan, die sich in wäßriger Lösung im wesentlichen noch als echte Nitrokörper verhalten, liefern erst auf Zusatz von Alkali das Absorptionsspektrum der tautomeren *aci*-Formen, welche im Ultraviolett nahezu ebenso durchlässig ist, nur daß an Stelle der schwachen Bande sofort kontinuierliche Absorption einsetzt.

Das Dinitromethan $CH_2(NO_2)_2$ und das Nitroform $CH(NO_2)_3$ sind in wäßriger Lösung bereits fast völlig umgelagert und wie ihre Salze farbig. Die gelbe Farbe rührt von der Ausbildung einer starken Bande her, deren Maximum in der Gegend um 350 μμ liegt und auf der Konjugation der *aci*- mit der echten Nitrogruppe beruht:



aci-Dinitromethan



aci-Nitroform.

Auf Zusatz von Schwefelsäure geht die Dissoziation und die Umlagerung zurück, und in demselben Maße verschwindet Farbe und Absorptionsband. Die so zurückgebildeten echten Nitrokörper sind farblos, und ihr ultra-

[1]) Hantzsch und Veit, B. **32**, 607 (1899). — Hantzsch und Rinckenberger, B. **32**, 628 (1899). — Hantzsch und Voigt, B. **45**, 85 (1912).

violettes Absorptionsspektrum weicht ebenso wie das des ja nicht tautomeren Trinitroäthans $CH_3 \cdot C(NO_2)_3$ von dem des Mono-nitromethans nicht bedeutend ab. Das Sichscharen von sogar drei echten Nitrogruppen um den Zentralkohlenstoff beeinflußt also die Absorption nur unbeträchtlich, und erst die Schaffung der Konjugation ändert die Verhältnisse gründlich um.

Da wo die Nitrogruppe sich nicht mit sich selbst, sondern mit anderen unselbständigen Chromophoren am nämlichen Kohlenstoffatom häuft, ist die Sachlage analog. Der echte Nitrokörper ist mehr oder weniger ähnlich durchlässig wie das Nitromethan; der *aci*-Nitrokörper hingegen zeigt wieder die starke Bande, die sich je nach der Natur der übrigen Chromophore in das sichtbare Spektralgebiet herein erstreckt oder nicht.

§ 114. **Der Aethylenchromophor.** Jede Doppelbindung scheint zur Ausübung chromophorer Funktionen befähigt zu sein, und wenn wie bei farblosen Substanzen eine sichtbare Wirkung ausbleibt, muß das Feld der Betätigung im Ultraviolett gesucht werden. Die verbreitetste aller Doppelbindungen ist die *Aethylengruppe*:

$$>C=C<$$

die trotz der Farblosigkeit der Olefine und zahlreicher anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe dennoch ein Chromophor ist. Sie ist sehr unselbständig und bedarf zur Hervorbringung von Farbe mindestens der dreimaligen Anwesenheit. Die Vierwertigkeit verleiht ihr vielseitiges Kombinationsvermögen und gestattet so durch Häufung und Konjugation die Nachteile der großen Unselbständigkeit wieder wett zu machen.

Die einfachste Verbindung des Aethylenchromophors ist das Aethylen selbst. Es ist vollkommen farblos und auch sehr ultraviolett durchlässig. Nach Stark und Lipp[1]), die es und verschiedene andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe in gasförmigem Zustande untersuchten, absorbiert es erst im Bereich von 200 bis 190 $\mu\mu$ und zwar in Form von schmalen Banden. Einführung von Methyl wirkt der Ausbildung der Banden entgegen und rückt den Beginn der Absorption etwas nach längeren Wellen vor. Viel stärker verschiebt aber die Konjugation einer zweiten Aethylenbindung; das Isopren $CH_2 : CH \cdot C(CH_3) : CH_2$ zeigt eine Bande, die sich ungefähr von 230 bis 191 $\mu\mu$ erstreckt.

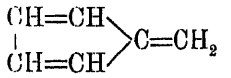
Die dem Aethylenchromophor nahestehende dreifache Bindung des Acetylens absorbiert viel näher beim sichtbaren Spektralgebiet. Das Acetylen weist nach V. Henri und M. Landau[2]) drei Gruppen zahl-

[1]) Ph. Ch. **86**, 36 (1913).

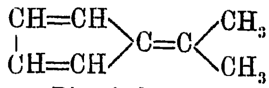
[2]) C. r. **156**, 697 (1913). C. **1913**, I, 1664. — Siehe dagegen: J. Stark und Lipp, Ph. Ch. **86**, 41 (1913).

reicher schmaler Banden zwischen 315,7 und 223,6 μμ auf. In alkoholischer Lösung zeigt sich nur eine einzige sehr breite Bande, die bei etwa 285 μμ einsetzt und das Maximum bei 263 μμ hat.

Der niederste von den im Sichtbaren absorbierenden Kohlenwasserstoffen ist das von Thiele[1]) entdeckte Fulven:



Fulven



Dimethylfulven.

Das Fulven ist ein gelbes Oel und bildet die Stammsubstanz einer großen Klasse farbiger Verbindungen. Die Farbe wird von den Substituenten beeinflußt und ist z. B. beim Dimethylfulven leuchtend orange. Alle diese Fulvene enthalten den gehäuften Aethylenchromophor in Form des Systems gekreuzt konjugierter Doppelbindungen.

Findet die Konjugation nicht übers Kreuz, sondern in fortlaufender Kette statt, so ist sie, wie das Benzol beweist, viel weniger wirksam. Das Benzol hat wie das ihm isomere Fulven drei Doppelbindungen und zyklischen Bau, und dennoch ist es farblos und absorbiert erst ziemlich tief im Ultraviolett. Das Absorptionsspektrum des Benzols ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Forschung gewesen und daher genau bekannt. Im Dampfzustande zeigt die Substanz eine Fülle von schmalen Banden, die bis auf Liniengestalt zusammenschrumpfen und nach Pauer[2]) in vier Hauptgruppen eingeteilt werden können. Die erste reicht von 261,3 bis 259,2 μμ, die zweite von 255,0 bis 252,8 μμ, die dritte von 248,8 bis 246,7 μμ und die vierte von 244,5 bis 241,2 μμ. Dazwischen, davor und dahinter befinden sich noch einige weitere Linien, die aber weniger ausgeprägt sind und weniger leicht auftreten. Im flüssigen und gelösten Benzol ist von Linien nichts mehr zu sehen; sie sind zu mehreren immer noch schmalen Banden verschmolzen, deren Anzahl nach Hartley sieben beträgt. Nach Baly und Collie[3]) haben in der alkoholischen Lösung diese Banden folgende Lagen:

I. 270,9—268,1 μμ. II. 261,8—259,9 μμ. III. 255,4—254,1 μμ.
IV. 249,7—248,5 μμ. V. 243,7—242,9 μμ. VI. 237,9—237,6 μμ.
VII. 234,4—233,0 μμ.

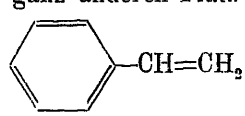
Weitere Untersuchungen, die den Dampf betreffen, hat Friedrichs[4]) ausgeführt, ferner Grebe[5]), der die hervorstechendsten der Banden, von denen über 70 nachweisbar sind, in drei Hauptserien einteilte. J. de Ko-

[1]) B. **33**, 666 (1900).
[2]) W. **61**, 368 (1897).
[3]) Soc. **87**, 1332 (1905).
[4]) Zeitschr. wiss. Phot. **3**, 154 (1905).
[5]) Zeitschr. wiss. Phot. **3**, 363 (1905).

walski und Banasinski[1]) untersuchten verdünnte alkoholische Lösungen bei gewöhnlicher und bei sehr tiefer Temperatur und beobachteten, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft neue Banden sichtbar werden. Sie fanden, daß die Zahl der Banden vom Lösungsmittel abhängt und in Pentan größer ist als in Alkohol. Die Banden der alkoholischen Lösung sind gegenüber denen des Dampfes um eine konstante Anzahl von Schwingungen gegen Rot verschoben.

Toluol, Aethylbenzol und die drei Xylole absorbieren annähernd im gleichen Spektralgebiet, doch ist die Zahl und die Anordnung der Banden jedesmal eine andere und auch ganz verschieden von der des Benzols[1])[2])[3])[4]). Das Absorptionsspektrum des Benzolkerns wechselt also von Fall zu Fall, so daß ein Zusammenhang mit dem des Aethylens nicht mehr nachweisbar ist. Der Aethylenchromophor ist wohl der Baustein des Benzolkerns, verzichtet aber darin nicht nur chemisch, sondern auch optisch auf seine Eigenart. Wir dürfen den Benzolkern keineswegs als Ausnahme betrachten und müssen daher überall damit rechnen, daß *ein System konjugierter Chromophore eine neue Einheit bildet, in welchem der Einzelchromophor völlig untergehen kann*[5]).

Treten mit dem Benzolkern weitere Aethylenbindungen in Konjugation, so kommt eine neue Einheit zustande, in welcher die vom Benzolkern gebildete mehr oder weniger aufgeht. Das Absorptionsspektrum des Kerns zerrinnt, um einem ganz anderen Platz zu machen. Das Styrol:



absorbiert nach Ley und v. Engelhardt[6]) sehr viel stärker als das Benzol und auch als das ihm näherstehende Aethylbenzol. Seine alkoholische Lösung zeigt nur kontinuierliche Absorption, die beträchtlich nach Rot verschoben ist und schon bei etwa 295 μμ einsetzt. Von den vielen Banden des Benzols verbleibt nur noch eine leise Andeutung bei ca. 278 μμ. Der Acetylenchromophor ändert in Kombination mit dem Benzolkern gleichfalls das Absorptionsspektrum tiefgreifend um, verschiebt aber weniger weit nach längeren Wellen; das Phenylacetylen absorbiert von ungefähr 286 μμ ab.

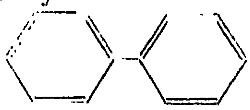
Kohlenwasserstoffe, die mehrere Benzolkerne beherbergen, verhalten sich je nach der Verkupplungsart der Ringe verschieden. Sind die Ringe

---

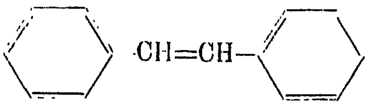
[1]) Arch. de Genève **34**, 216 (1912).
[2]) W. **61**, 368 (1897).
[3]) Zeitschr. wiss. Phot. **3**, 154 (1905).
[4]) Zeitschr. wiss. Phot. **3**, 363 (1905).
[5]) H. Kauffmann, B. **50**, 1623 (1917).
[6]) Ph. Ch. **74**, 31 (1910).

durch gesättigte aliphatische Reste voneinander getrennt, so tritt kein besonderer Effekt ein, und die Substanzen absorbieren im wesentlichen immer noch in demselben Spektralbereich wie Benzol. Dies wurde für das Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$ und das Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ von Massol und Faucon[1]) und für das Dibenzyl $C_6H_5(CH_2)_2C_6H_5$ und das Diphenylbutan $C_6H_5(CH_2)_4C_6H_5$ von Stobbe[2]) nachgewiesen. Ist jedoch das Molekülgerüst derartig konstruiert, daß eine Konjugation von Ring zu Ring ununterbrochen durchläuft, so erstarken die chromophoren Funktionen der Aethylenbindung und können sich bis zur intensiven Farbgebung steigern.

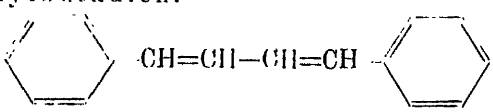
Der einfachste mehrkernige Kohlenwasserstoff mit durchlaufender Konjugation ist das Diphenyl:



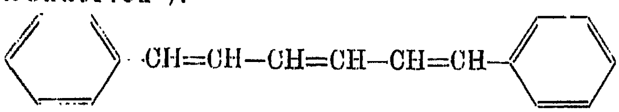
eine farblose Substanz, die nach Baly und Tuck[3]) die Banden des Benzols nicht mehr zeigt und intensiver und bei längeren Wellen absorbiert. Während die Absorption hier bei ungefähr 313 μμ einsetzt, beginnt sie im Stilben:



das dank der eingeschalteten Doppelbindung eine breite starke Bande bei 303 μμ besitzt, schon bei 345 μμ. Sind zwei Doppelbindungen vorhanden, wie im Diphenylbutadien:



so rückt nach Stobbe[4]) die Bande nach 331 μμ vor und fängt die Absorption noch vor 357 μμ an. Bei weiterer Verlängerung der Kette schiebt sich nun das Absorptionsspektrum ins sichtbare Gebiet herein, und das Diphenylhexatrien[5]):



ist hellgelb. Das Diphenyloctatetren[6]):

[1]) C. r. **166**, 819 (1918).

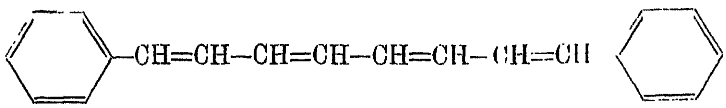
[2]) B. **44**, 1292 (1911). — Siehe dagegen: Baly und Tuck, Soc. **93**, 1913 (1908). — Crymble, Stewart und Wright, B. **43**, 1189 (1910).

[3]) Soc. **93**, 1909, 1913 (1908).

[4]) B. **44**, 1292 (1911). — Zugleich der Nachweis, daß die Acetylenbindung weniger wirksam als die Aethylenbindung ist.

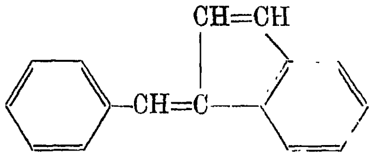
[5]) Smedley, Soc. **93**, 372 (1908).

[6]) Fittig und Batt, A. **331**, 165 (1904). — Die Substanz tritt auch in einer farblosen Modifikation auf. Stobbe, B. **42**, 565 (1909).

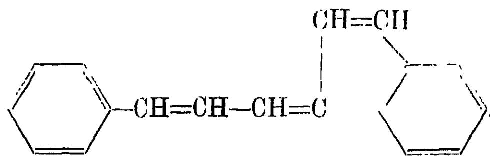


hat eine Kette von vier Doppelbindungen, die die Farbe bis goldgelb vertieft. Diese Reihe von zweikernigen Kohlenwasserstoffen ist ein Beispiel für eine wichtige, allgemeine Regel: *Je länger die Kette konjugierter Aethylenbindungen ist, desto höher ist ihre chromophore Wirksamkeit.*

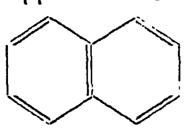
Wenn man die Zahl der Kreuzungspunkte, welche in diesen Kohlenwasserstoffen zwei beträgt, durch Ringschlüsse erhöht, so vertieft sich die Farbe noch stärker. So verwandelt sich das farblose Diphenylbutadien in das gelbe Benzal-inden:

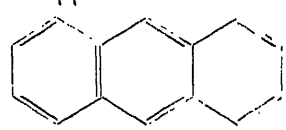


und das hellgelbe Diphenylhexatrien in das rote Cinnamal-inden[1]:

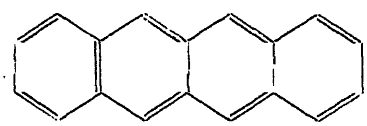


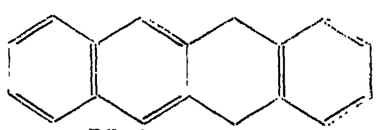
Die Zahl der Kreuzungspunkte und damit die chromophore Wirksamkeit wächst insbesondere bei Anellierung neuer Benzolringe. Das Naphthalin besitzt nach Baly und Tuck[2]) zwei schmale Banden bei 320 und 311 μμ und eine breite bei 270 μμ.


Naphthalin


Anthracen.

Das Anthracen absorbiert bei noch längeren Wellen und ist gerade an der Grenze der Farbigkeit; es zeigt mehrere Banden, die bei etwa 400 μμ beginnen. Anellierung eines weiteren Rings bewirkt nunmehr volle Farbe und das Naphthacen ist orange[3]).


Naphthacen


Dihydronaphthacen.

---

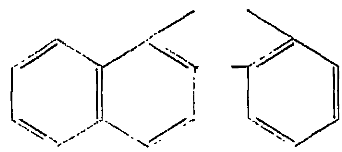
[1]) Thiele, B. 33, 3395 (1901).

[2]) Soc. 93, 1902 (1908).

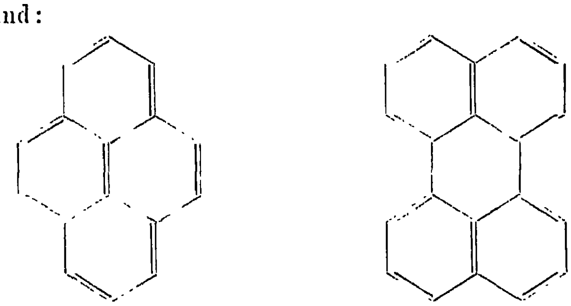
[3]) Gabriel und Leupold, B. 31, 1279 (1898).

Daß die durchlaufende Konjugation in diesen Ringsystemen die wesentliche Ursache der erhöhten chromophoren Wirksamkeit ist, ergibt sich schlagend aus dem Dihydro-naphthacen, in dem die Konjugation unterbrochen, und das daher zur Farblosigkeit verurteilt ist.

Die Art der Anellierung spielt eine wichtige Rolle. Linear anellierte Ringe verschieben stärker nach längeren Wellen als angular anellierte, und so ist im Gegensatz zum Naphthacen das Chrysen:



ganz farblos. Dieser Gegensatz beruht rein äußerlich betrachtet auf der Verschiedenheit der Anordnung der Aethylenbindungen in den Ringen. Bei angularer Anellierung, also beim Chrysen, lassen sich sämtliche Ringe der Kekuléschen Benzolformel entsprechend anschreiben; bei linearer Anellierung, also beim Naphthacen, ist dies nur noch für zwei möglich, und die anderen erscheinen chinoid. Abweichungen vom Kekuléschen Schema begegnet man auch bei anderen farbigen, nur aus Sechsringen aufgebauten Kohlenwasserstoffen, so z. B. beim Pyren und Perylen, die beide gelb sind:



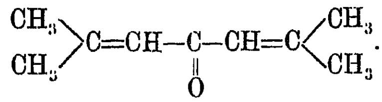
Pyren [1] Perylen [2].

Man hat den Eindruck, als ob in solchen Abweichungen ein die Farbe förderndes Moment läge; doch ist der tiefere Sinn derselben, da die Kekulésche Formel eben selbst schon unzulänglich ist, rein strukturchemisch nicht mehr zu erfassen [3]).

§ 115. **Kombination des Aethylenchromophors mit anderen Chromophoren.** Ist der Aethylenchromophor anderen Chromophoren konjugiert, die nicht so unselbständig sind wie er, so nehmen die Absorptionsspektren eine für das Auftreten von Farbe günstigere Lage ein. Am besten erforscht ist das Zusammenwirken mit Karbonyl, also die

[1]) G. Goldschmiedt, A. **351**, 218 (1907).
[2]) Scholl, Leer und Weitzenböck, B. **43**, 2202 (1910).
[3]) H. Kauffmann. Die Valenzlehre, S. 325, 439 (Stuttgart 1911).

Klasse der ungesättigten und der aromatischen Aldehyde und Ketone. Das bekannteste einfachste Beispiel dieser Klasse ist das bereits deutlich gelbe Phoron:



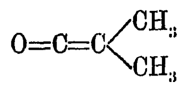
Dichtere Häufung der Doppelbindungen, d. h. Kumulierung derselben, ist ein Hemmschuh, denn das Kohlensuboxyd[1]):

$$O{=}C{=}C{=}C{=}O$$

ist trotz der Gegenwart zweier Aethylenbindungen und zweier Karbonyle farblos. Klarheit herrscht aber nicht, denn nach Staudinger und Klever[2]) sind auch die Aldoketene farblos, während die Ketokene Farbe besitzen. Das Keten selbst ist farblos, sein Dimethylderivat jedoch gelb.

$$O{=}C{=}CH_2$$

Keten



Dimethylketen.

Spektroskopische Betrachtungen über den Einfluß der Konjugation sind von mehreren Forschern angestellt worden. Purvis und Mc Cleland[3]), die Dämpfe und Lösungen untersuchten, beobachteten in den Dämpfen von Acrolein $CH_2:CH\cdot CH:O$ und Crotonaldehyd $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH:O$ eine Reihe feiner Banden am längerwelligen Ende einer starken Bande. Die Banden beginnen in der ersteren Substanz bei 408,0 $\mu\mu$, in der letzteren bei 395,5 $\mu\mu$ und fehlen in den Lösungen. Gegenüber dem Propionaldehyd zeigt das Acrolein eine beträchtliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen.

J. Bielecki und V. Henri[4]) haben die Absorptionsspektren quantitativ untersucht und mit alkoholischen Lösungen folgende sich auf die Maxima der Banden beziehende Zahlen erhalten.

Solange die Aethylenbindung dem Karbonyl noch nicht konjugiert ist, tritt nur eine einzige Bande und zwar nahe bei der der gesättigten Verbindungen auf. Findet aber Konjugation statt, so ändert das Bild sich gänzlich. Nun sind in dem beobachteten Gebiete auf einmal zwei Banden da. Die erste ist die weit nach Rot verschobene Karbonylbande; die zweite, die durch ihre große Stärke auffällt, ist die vom tieferen

[1]) Diels und Wolf, B. **39**, 695 (1906). — Diels und Blumberg, B. **41**, 82 (1908).

[2]) B. **41**, 908 (1908).

[3]) Soc. **103**, 433 (1913).

[4]) B. **47**, 1690 (1914). Daselbst auch ein Verfahren, um aus dem Absorptionsspektrum des Mesityloxyd das des Phorons vorauszuberechnen.

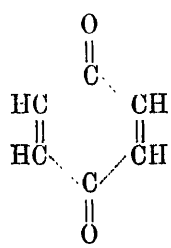
Karbonylverbindungen		Erste Bande		Zweite Bande	
		λ_{max}	ε_{max}	λ_{max}	ε_{max}
Aceton . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	270,6	15,8	—	—
Allylaceton . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	277,8	28	—	—
Methylheptenon	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH(CH_3)_2$	278,5	56,4	—	—
Methyl-isobutylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$	281,3	27	—	—
Mesityloxyd . .	$CH_3 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$	313,5	58,5	234,8	14 000
Citral	$HCO \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$	322,0	97	235,2	40 650
Phoron . . .	$(CH_3)_2C : CH \cdot CO \cdot CH : C(CH_3)_2$	359,2	108	264,1	22 600

Ultraviolett her eingedrungene Aethylenbande. Im Phoron sind dem Karbonyl zwei Aethylenbindungen konjugiert und infolgedessen die beiden Banden noch weiter vorgerückt.

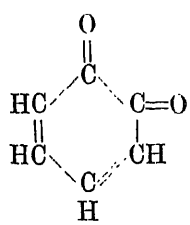
Teilnahme von mehr als einem Karbonyl an der Konjugation schafft in der Regel lauter farbige Verbindungen. Der Malein-dialdehyd:

$$O{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$$

ist ein gelbes Oel, dessen Farbe noch diejenige des Diacetyls übertrifft[1]). Hervorragendes Interesse beanspruchen die beiden Chinone des Benzols; zyklische konjugierte Systeme, die neben zwei Karbonylen noch zwei Aethylenbindungen enthalten.



p-Chinon



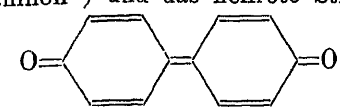
o-Chinon.

Das p-Chinon ist gelb und das o-Chinon hellrot. Beim ersteren kommt die Farbe sicher erst durch die Gegenwart des Aethylenchromophors zustande, denn das Diketohexamethylen, bei dem an Stelle der beiden Aethylen einfache Bindungen sitzen, ist weiß. Zieht sich die Konjugation durch mehrere Ringe hindurch, so entstehen intensiv farbige Substanzen[2]).

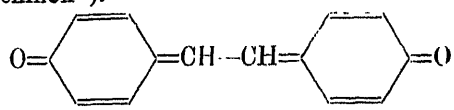
[1]) Wohl und Mylo, B. 45, 1746 (1912).

[2]) Ueber die Herstellbarkeit solcher Chinone siehe: Willstätter und Benz, B. 39, 3484 (1906).

Derartige Zweikernchinone sind das rubinrote oder goldgelbe Diphenochinon [1]) und das hellrote Stilbenchinon [2]).

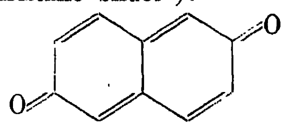


Diphenochinon



Stilbenchinon.

Eine sehr innige Verschweißung der beiden Ringe findet in dem von Willstätter und Parnas entdeckten amphi-Naphthochinon statt, das rotgelbe bis ziegelrote Kristalle bildet [3]):

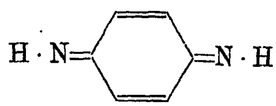


amphi-Naphthochinon.

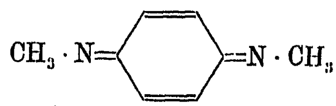
Die dichte Konjugation, welche das chinoide Skelett in sich birgt, ist der Ursprung der Farbe dieser Stoffe. Sie übt ihren fördernden Einfluß auch dann noch aus, wenn das Karbonyl durch einen anderen zweiwertigen Chromophor ersetzt wird; nur hängt selbstverständlich die Wirksamkeit, die sich verändert, von der Natur dieses Chromophors ab. Ein für den Ersatz in Betracht kommender Chromophor ist die *Karbimgruppe:*

$$>C=N-$$

welche, wenn sie auf der Stickstoffseite Wasserstoff oder Methyl trägt, zweiwertige Radikale bildet, die dem Karbonyl vergleichbar sind. Diese Radikale verhalten sich aber unselbständiger und vermögen daher noch keine deutlich farbige chinoide Verbindungen zu erzeugen. Das von Willstätter und Pfannenstiel [4]) studierte Chinondiimin ist in reinem Zustande ganz farblos und auch seine Lösungen sind so gut wie ungefärbt. Das Dimethylchinondiimin ist in kristallisiertem Zustande ebenfalls farblos, in Lösungen jedoch bereits hellgelb [4]).

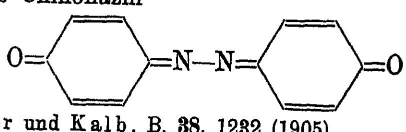


Chinondiimin



Dimethylchinondiimin.

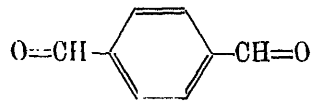
Ist die konjugierte Kette länger, so entstehen, namentlich wenn auch Karbonyl an der Konjugation teilnimmt, wieder stark farbige Substanzen. Als Beispiel sei das Chinonazin



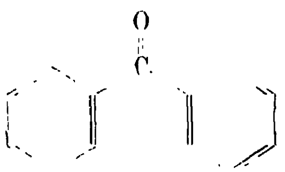
[1]) Willstätter und Kalb, B. 38, 1232 (1905).
[2]) Zincke und Münch, A. 335, 168 (1904).
[3]) B. 40, 1406 (1907).
[4]) B. 37, 4607 (1904); 38, 2246 (1905).

genannt, das dunkelorangerote Prismen oder ein ziegelrotes Pulver bildet[1]).

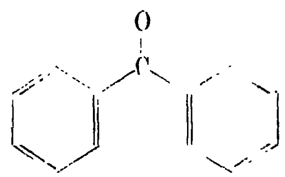
Eine eigentümliche Beeinträchtigung ihres chromophoren Einflusses erfährt die Konjugation, wenn die Aethylenbindungen sich in einem Benzolring verstecken. Benzaldehyd und Acetophenon, obwohl sie sich aus insgesamt vier Chromophoren aufbauen, zeigen keine Spur von Farbe[2]), und sogar Stoffe mit zwei Karbonylen, wie etwa der Terephthal-aldehyd:



sind ganz farblos. Auch wenn das Karbonyl sich zwei Benzolkernen konjugiert, bleibt, wie das Benzophenon beweist, die Farbe unterdrückt. Sie tritt erst dann auf, wenn durch einen neuen Ringschluß ein durch das ganze Molekülgerüst durchlaufendes konjugiertes System geschaffen wird. Auf diese Weise verwandelt sich das farblose Benzophenon in das gelbe Fluorenon.

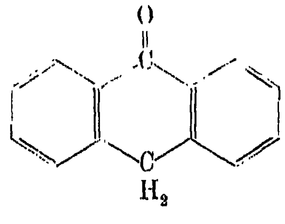


Benzophenon

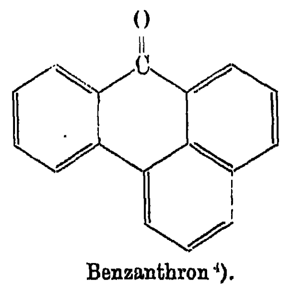


Fluorenon.

Vollzieht sich der Ringschluß ohne Ausbildung eines derartigen Systems, dann ist ihm, wie aus der Farblosigkeit des Anthrons hervorgeht, eine Wirkung versagt. Beim Anthron wird der Ringschluß durch einen gesättigten aliphatischen Rest vermittelt; beim Benzanthron geschieht dies durch einen weiteren Benzolkern, der das Durchlaufen der Konjugation wieder ermöglicht und auf diese Weise der Substanz zu ihrer gelben Farbe verhilft.



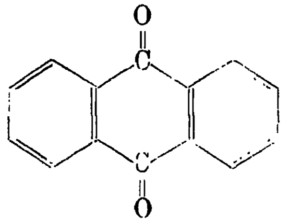
Anthron[3])



Benzanthron[4]).

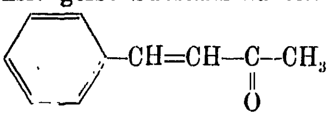
[1]) Willstätter und Benz, B. 39, 3482 (1906).
[2]) Siehe § 112 S. 275.
[3]) Kurt H. Meyer, A. 379, 37 (1911).
[4]) Bally und Scholl, B. 44, 1666 (1911).

Eine Substanz, in welcher der die Farbgebung hemmende Einfluß der im Benzolkern schlummernden zyklischen Aethylenkonjugation besonders offenkundig hervorhebt, ist das Anthrachinon, das in feiner Verteilung noch weiß und erst in derben Kristallen gelb aussieht. Würden die in die beiden Benzolkerne eingesargten Aethylenbindungen normal mitwirken, so müßte das Anthrachinon der Formel:

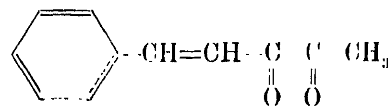


entsprechend viel tiefer farbig als das gewöhnliche Chinon sein.

Auch durch Einschaltung einer wahren Aethylenbindung wird der farbwidrige Einfluß der hexazyklischen Aethylenkonjugation nur schwierig überwunden. Das Benzalaceton ist kaum farbig, und es bedarf der Hinzufügung eines zweiten Karbonyls, um im Benzaldiacetyl eine nun tatsächlich intensiv gelbe Substanz zu schaffen:

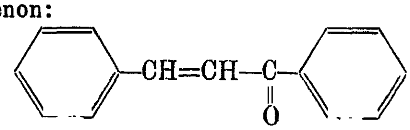


Benzalaceton

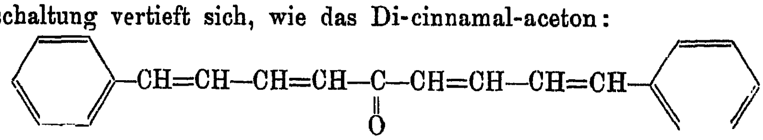


Benzaldiacetyl [1]).

Daß die eingeschaltete wahre Aethylenbindung günstig wirkt, läßt sich an vielen Beispielen erhärten. So ist das Benzophenon noch völlig farblos, das Benzalacetophenon:



aber schon deutlich gelblich. Nach Stobbe [2]) besitzt es in alkoholischer Lösung eine Bande bei 286 μμ und absorbiert von 345 μμ ab, während das Benzylacetophenon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ diese Bande nicht zeigt und überhaupt erst um etwa 80 μμ tiefer im Ultraviolett zu absorbieren beginnt. Die Wirkung gestaltet sich natürlich nachdrucksvoller, wenn man mehrere Aethylenbindungen einschaltet; aber selbst bei viermaliger Einschaltung vertieft sich, wie das Di-cinnamal-aceton:



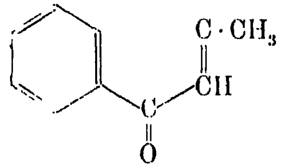
lehrt, die Farbe nicht weiter als bis goldgelb.

---

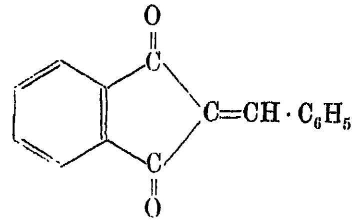
[1]) Diels und Sharkoff, B. 46, 1869 (1913).

[2]) B. 44, 1291 (1911).

Wie weggeblasen ist die Hemmung in den Indonen. Das 3-Methylindon, obwohl es neben dem Benzolkern nur ein einziges Karbonyl und eine einzige Aethylenbindung enthält, bildet ein bereits tiefgelbes Oel[1]). Das 2-Aethyl-3-phenyl-indon bildet orangegelbe[2]) und das 2,3-Diphenylindon rote[3]) Kristalle. Die Erklärung für die gesteigerte Wirksamkeit mag



3-Methylindon



Benzal-indandion

wohl in dem Zusammenschluß zu einem dem Benzolkern anellierten Fünfring zu suchen sein; außerdem müssen aber noch besondere Momente hereinspielen, denn das Benzal-indandion, das den Fünfring ebenfalls und sogar zwei Karbonyle enthält, ist nur gelblich.

§ 116. **Die Auxochrome.** Das aus drei einander konjugierten Aethylenbindungen aufgebaute zyklische System des Benzols weicht, wie aus dem Vorangehenden sich ergibt, bei der Verkettung mit unselbständigen Chromophoren derartig aus, daß das Absorptionsspektrum sich weniger weit als erwartet aus dem Ultraviolett ins Sichtbare hereinschiebt. Die Ankettung der Chromophore an den Benzolkern schafft daher meistens noch farblose oder nur schwach gelbliche Substanzen. Es gibt aber ein einfaches Mittel, um die Farbe stärker anzufachen und den Benzolring zu gesteigerter Tätigkeit anzufeuern, und dieses besteht in der Einführung nicht von weiteren Chromophoren, sondern von Gruppen ganz anderer Natur.

Witt, der sich als erster über diese Möglichkeit aussprach, bezeichnete die aromatische Verbindung des Chromophors als Chromogen und die farbverstärkende Gruppe als Auxochrom[4]). So funktioniert im intensiv orangefarbenen o-Nitranilin $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ das Nitroradikal NO_2 als Chromophor, das nur gelbliche Nitrobenzol als Chromogen und die Aminogruppe NH_2 als Auxochrom.

Kauffmann[5]) hat auf die wichtige Bedeutung der Gegenwart des Benzolkerns hingewiesen und den Begriff des Auxochroms folgendermaßen

---

[1]) Stoermer und Laage, B. **50**, 981 (1917).
[2]) de Fazi, G. **45**, II, 143 (1915).
[3]) V. Meyer und H. Weil, B. **30**, 1281 (1897).
[4]) B. **9**, 523 (1876); **21**, 325 (1888).
[5]) Die Auxochrome. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge. Bd. 12 (Stuttgart 1907). — Die Valenzlehre, S. 481 (Stuttgart 1911).

straffer formuliert. *Ein Auxochrom ist eine Atomgruppe, die, ohne chromophore Eigenschaften zu besitzen, bei direkter Verkettung mit dem Benzolring eines Chromogens die Farbe verstärkt.*

Wie wichtig der Benzolring ist, wird sofort klar, wenn man ihn überhaupt völlig ausschaltet und Chromophor und Auxochrom unmittelbar miteinander verbindet. Nicht bloß, daß die farbverstärkende Wirkung aufhört, sie macht nun sogar noch einem entgegengesetzten Effekt Platz. Verbindungen dieser Art sind in der Regel weiß. Wird die Dimethylaminogruppe $N(CH_3)_2$, die ein sehr starkes Auxochrom ist, in das Nitrobenzol eingeführt, so entstehen die intensiv gelben bis roten Dimethylnitraniline $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$; wird sie dagegen unmittelbar mit der Nitrogruppe selbst vereinigt, so erhält man das farblose Dimethyl-nitramin $O_2N \cdot N(CH_3)_2$. Kauffmann nennt diese Folge des Ausschlusses des Benzolrings Inversion der Auxochrome.

Die Auxochrome treten in zwei Haupttypen, der *Amino-* und der *Hydroxylgruppe*, auf, aus welchen auf dem Wege der Substitution zahlreiche andere entstehen. Das Hydroxyl steht der Aminogruppe erheblich an Wirksamkeit nach und nimmt erst, nachdem es durch Basen etwa in ONa verwandelt ist, einen dieser gleichkommenden Rang ein. So sind die Kristalle des o-Nitrophenols $C_6H_4(NO_2)OH$ nur schwefelgelb, dagegen die seiner Salze orangerot.

Umgekehrt, wie die Basen die auxochromen Funktionen erhöhen, erniedrigen die Säuren sie. Verbindet sich die Aminogruppe mit einer Mineralsäure, so erlischt ihre Wirksamkeit, und die Salze verhalten sich wieder ähnlich wie das auxochromfreie Chromogen. Die Salze der intensiv farbigen Nitraniline und Dimethylnitraniline sind völlig weiß. Kauffmann, der zuerst erkannte[1]), daß es sich hierbei lediglich um eine Vernichtung oder Ausschaltung der auxochromen Funktionen handelt, bezeichnet diese Art der Salzbildung als die normale. Auch wenn durch Addition eines Alkylhalogenids etwa die Dimethylaminogruppe zur Salzbildung veranlaßt wird, scheidet sie aus der Reihe der Auxochrome aus.

Die Aminogruppe gewinnt an Wirksamkeit, wenn ihre Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden. Von den so entstehenden sehr starken Auxochromen ist die Dimethylaminogruppe am bequemsten in Chromogene einführbar und daher auch am häufigsten Gegenstand der Untersuchung. Die Farbvertiefung, welche die Methylierung bewirkt, tritt z. B. beim Dimethyl-*m*-nitranilin $C_6H_4(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$, das orangerot, während das *m*-Nitranilin $C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2$ noch gelb ist, besonders leicht ins Auge. Als Substituenten kommen sowohl aliphatische als auch aromatische Radikale in Betracht; hervorzuheben ist namentlich das Phenyl, welches die

[1]) Kauffmann und Beißwenger, B. 36, 566 (1903). — Baly, Edwards und Stewart, Soc. 89, 515 (1906).

sehr wirksame Phenylaminogruppe $NH(C_6H_5)$ erzeugt, die beispielsweise dem *m*-Nitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2) \cdot NH(C_6H_5)$ rote Farbe verleiht. Durchaus verschieden von den einwertigen verhalten sich die zweiwertigen Radikale. Ersetzt ein solches, etwa das Benzyliden $=CH \cdot C_6H_5$, die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe auf einmal, so werden deren auxochrome Funktionen völlig untergraben, und die neue Gruppe $N:CH \cdot C_6H_5$ scheidet aus der Reihe der Auxochrome aus, um dank der in ihr entstandenen Doppelbindung in die der Chromophore einzurücken. Das Benzal-m-nitroanilin $C_6H_4(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ ist kaum noch farbig und stellt sich dem nitrofreien Benzalanilin selbst derart an die Seite, daß zwischen ihnen beiden fast alle Unterschiede des Absorptionsspektrums wegfallen [1]). Die Nitrogruppe ist zur Wirkungslosigkeit verurteilt und die Substanz in ein Chromogen verwandelt worden, das zur Hervorbringung von Farbe erst noch der Einführung eines neuen Auxochroms bedarf.

Bei dem Hydroxyl übt die Alkylierung umgekehrt einen schwächenden Einfluß aus, der aber nur gering ist. Während bei der Aminogruppe die Alkylierung die farbgebende Absorptionsbande nach längeren Wellen verschiebt, tut sie dies beim Hydroxyl nach kürzeren Wellen. So liegt in alkoholischen Lösungen das Maximum der Bande im o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ bei 345 μμ und im o-Nitroanisol $C_6H_4(NO_2) \cdot OCH_3$ bei 324 μμ. Zusatz von Alkali schafft das starke Auxochrom ONa und verlegt entgegengesetzt das Maximum bis nach 427 μμ vor [2]).

Einführung von Säureradikalen in die Auxochrome schwächt dieselben in allen Fällen. Die Schwächung geht beim Hydroxyl bis zur Auslöschung der auxochromen Funktionen; bei der Aminogruppe geht sie nicht ganz so weit und senkt den Wirkungsgrad etwa auf den des Hydroxyls und Methoxyls. Das Benzoyl-o-nitrophenol $C_6H_4(NO_2) \cdot OCOC_6H_5$ ist weiß, dagegen das Benz-o-nitranilid $C_6H_4(NO_2) \cdot NHCOC_6H_5$ noch gelblich. Die durch einmalige Acylierung der Aminogruppe entstehenden Auxochrome ähneln in verschiedener Hinsicht dem Hydroxyl, und wenn das Säureradikal einer sehr starken Säure entstammt, dann ist die Analogie äußerst ausgeprägt. Ein solches Säureradikal ist das Benzolsulfonyl. Das Benzolsulfo-o-nitranilid $C_6H_4(NO_2) \cdot NHSO_2C_6H_5$ ist völlig dem o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2) \cdot OH$ vergleichbar [3]); es ist gelb, bildet tieferfarbige Alkalisalze, hellerfarbige Alkylderivate und weiße Acylierungsprodukte.

Zum Ueberblick über die verschiebende Wirkung der besprochenen verschiedenartigen Auxochrome sei folgende auf Versuche von Baly, Tuck und Marsden [2]) fußende Tabelle gegeben. Das zugrundeliegende

[1]) Baly, Tuck und Marsden, Soc. 97, 590 (1910).

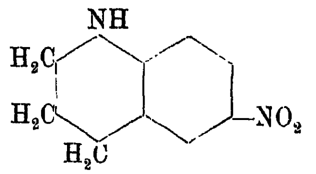
[2]) Soc. 97, 577 (1910). Siehe auch: Baly, Edwards und Stewart, Soc. 89, 514 (1906).

[3]) St. Opolski, B. 40, 3528 (1907).

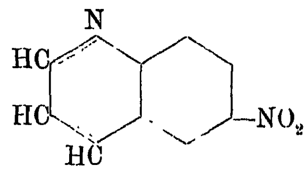
Chromogen ist das m-Nitrotoluol, dessen alkoholische Lösung eine bei 263 μμ befindliche Bande zeigt, die sich je nach der Natur des eintretenden Auxochroms vertieft oder abflacht und verschiebt. Das Auxochrom sitzt in Parastellung zum Methyl und in Orthostellung zur Nitrogruppe.

Substanz	Auxochrom	Lage des Maximums
m-Nitrotoluol	—	263 μμ
3-Nitro-p-kresetol	OC_2H_5	328 μμ
3-Nitro-acet-p-toluidid . . .	$NHCOCH_3$	342 μμ
3-Nitro-p-kresol	OH	357 μμ
3-Nitro-p-toluidin.	NH_2	417 μμ
3-Nitro-monomethyl-p-toluidin	$NH(CH_3)$	426 μμ
3-Nitro-dimethyl-p-tolindin .	$N(CH_3)_2$	441 μμ
3-Nitro-p-kresolnatrium . .	ONa	455 μμ

Zyklische Verkettung eines Auxochroms behindert seine Wirksamkeit nicht. So ist das p-Nitro-tetrahydrochinolin dem p-Nitranilin vergleichbar und ähnlich diesem intensiv gelb. Die Kohlenstoffkette des hydrierten Pyridinrings entfaltet im wesentlichen nur den Effekt eines in das Auxochrom eingeführten Alkyls und untergräbt daher die auxochromen Funktionen nicht. Ist dagegen wie im p-Nitrochinolin diese Kette nicht hydriert und an den Stickstoff doppelt gebunden, so wird dieser



p-Nitro-tetrahydrochinolin



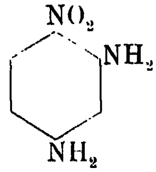
p-Nitrochinolin

wie in den Nitro-benzalanilinen seines auxochromen Charakters beraubt, und die Substanz ist nicht mehr gelb, sondern fast ganz farblos.

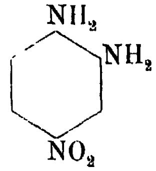
Die Stellung des Auxochroms beeinflußt seine Wirksamkeit. Meistens ist die erzielte Farbvertiefung in der Orthostellung weitaus am stärksten, und so ist das o-Nitranilin schon orange, während das m- und das p-Isomere noch gelb sind. Die Unterschiede wachsen sich noch gegensätzlicher aus, wenn man zu Substanzen mit mehreren Auxochromen übergeht. Die hier zutage tretende Regel ist von Kauffmann[1]) erkannt

[1]) Kauffmann und Franck, B. **39**, 2722 (1906). — Kauffmann und Kugel, B. **44**, 753, 2386 (1911). — Kauffmann und Weissel, A. **393**, 1 (1912). — Siehe auch: B. **52**, 1423 (1919). — Ferner: Meek und Watson, Soc. **109**, 544 (1916). C **1916**, II, 659.

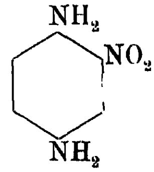
und als Verteilungssatz der Auxochrome folgendermaßen ausgesprochen worden: *Haften zwei Auxochrome am gleichen Benzolring eines Chromogens, so ist in demjenigen Isomeren die Farbe am vertieftesten, in welchem sich die beiden Auxochrome in Parastellung zu einander befinden.* Wie groß die Unterschiede werden können, zeigt sich besonders ausdrucksvoll bei solchen Isomeren, bei denen es sich um die Besetzung gleicher Orte, aber in wechselnder Anordnung handelt. Ein sehr schönes Beispiel sind die Mononitroderivate der Phenylendiamine, in welchen die zweite Aminogruppe die Wirkung der ersten, jedoch in ganz ungleichem Grade unterstützt. Das Derivat des m-Phenylendiamins bildet gelbrote Prismen und



4-Nitro-m-phenylendiamin



4-Nitro-o-phenylendiamin



2-Nitro-p-phenylendiamin

das des o-Phenylendiamins rote Nadeln; das des p-Phenylendiamins hingegen ist von so stark vertiefter roter Farbe, daß seine Kristalle fast schwarz aussehen.

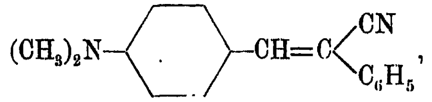
Die Ursache der Fähigkeit, auxochrom zu wirken, liegt in der unmittelbaren Ankupplung des Auxochroms an den Benzolring und sendet ihre Vorboten in wichtigen Tatsachen voraus. Auch bei völliger Abwesenheit eines Chromophors wirken, schon auf den Benzolring allein, die Auxochrome ganz den Auxochromregeln entsprechend ein; nur sind die Verschiebungen weniger groß und vollziehen sich lediglich im Ultraviolett[1]). Das bei 271 μμ beginnende Absorptionsspektrum des Benzols verstärkt sich durch den Eintritt z. B. von einer Aminogruppe zu einer erheblich kräftigeren Bande, deren Maximum bei 285 μμ liegt und die schon vor 315 μμ einsetzt. Die Methylaminogruppe verschiebt das Maximum nach 290 μμ und die Dimethylaminogruppe nach 292 μμ. Acetylierung drängt die Absorption wieder zurück; Acetanilid zeigt nur noch die Andeutung einer Bande, die ungefähr bei 278 μμ liegt.

Außer den echten Auxochromen gibt es noch eine Reihe anderer. Kauffmann[2]) hat gezeigt, daß das Styryl $—CH:CH \cdot C_6H_5$ und das Cyanstyryl $—CH:C(CN) \cdot C_6H_5$ als Chromophore aufzufassen sind, die neben ihrer chromophoren zugleich noch eine auxo-

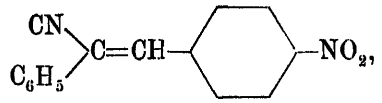
[1]) Absorptionsspektren auxochromhaltiger Benzolderivate: Baly und Collie, Soc. 87, 1332 (1905). — Baly und Ewbank, Soc. 87, 1347 (1905). — Baly, Tuck und Marsden, Soc. 97, 571 (1910). — Ley und Ulrich, B. 42, 3441 (1909).

[2]) B. 50, 515 (1917).

chrome Wirksamkeit entfalten können. Das Cyanstyryl verhält sich als Chromophor im p-Dimethylamino-α-phenylzimtsäurenitril:

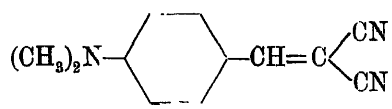


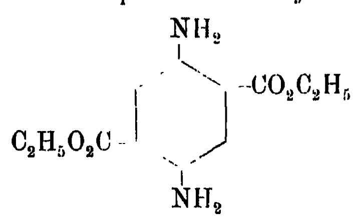
dem das α-Phenylzimtsäurenitril $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$ als farbloses Chromogen zugrunde liegt und das dem Eintritt der Dimethylaminogruppe seine gelbe Farbe verdankt. Dasselbe Cyanstyryl verhält sich als Auxochrom im p-Nitro-α-phenylzimtsäurenitril:



das das Nitrobenzol als Chromogen enthält und dank dem Eintritt des Cyanstyryls orangefarben ist.

§ 117. **Wirkungsarten der Auxochrome.** Die Betätigung eines Auxochroms hängt außer von seiner eigenen Natur in ebenso hohem Grade von der des Chromogens ab. Selbst vollkommen farblose Chromogene können, falls nur das Auxochrom kräftig genug ist, intensiv farbige Produkte liefern. Beispiele sind das ziegelrote p-Dimethylamino-α-cyanzimtsäurenitril und der orangefarbene p-Diamino-terephthalsäureäthylester:





p-Dimethylamino-α-cyan-zimtsäurenitril   p-Diamino-terephthalsäureäthylester.

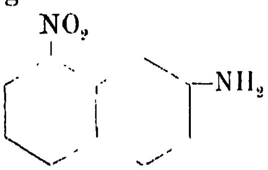
Die erste Substanz enthält das α-Cyanzimtsäurenitril $C_6H_5 \cdot CH : C(CN)_2$ und die zweite den Terephthalsäureester $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_2$ als Chromogen. Diese Chromogene sind völlig weiß und lehren damit, daß die Gruppe $CH : C(CN)_2$ und das Karbäthoxyl unter die unselbständigen Chromophore einzureihen sind.

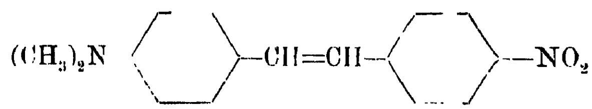
Werden die Auxochrome in Benzolderivate, die einen selbständigen Chromophor enthalten und daher gewissermaßen stark farbige Chromogene darstellen, eingeführt, so überlagern sich die Farbwirkungen des Auxochroms und des Chromophors. Häufig dringen noch mehr oder weniger die vertiefenden Einflüsse durch, wie etwa beim Azobenzol[1]), die Verhältnisse liegen aber ziemlich kompliziert. Besitzt dazuhin der Chromophor auch basische Eigenschaften, wie dies gerade bei dem Azochromophor

[1]) Gorke, Köppe und Staiger, B. 41, 1156 (1908). — Kehrmann und Hempel, B. 50, 856 (1917).

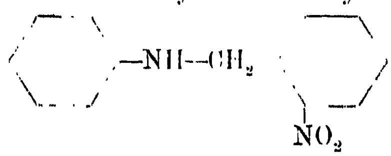
der Fall ist, so spielen andere Erscheinungen herein, welche die Auxochromregeln überdecken können. Vor allem ist die Salzbildung nicht mehr normal. Addiert vor dem Auxochrom der Chromophor die Säure, so tritt nicht wie sonst bei der Salzbildung eine Farbaufhellung, sondern, weil die angelagerte Säure den Chromophor verstärkt, eine Farbvertiefung ein. Möglicherweise ist die Säureaddition auch von einer Umlagerung zu einer Substanz von chinoider Struktur begleitet. Ein typisches Beispiel einer abnormen Salzbildung ist das orangegelbe Aminoazobenzol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$, das violette Salze bildet. Einwandsfrei geht bei Substanzen mit basischen Chromophoren das nicht normale Verhalten bei der Salzbildung häufig allein schon aus der einfachen Tatsache hervor, daß mehrere und zwar verschiedenfarbige Salzreihen existieren [1]. Hantzsch und Hilscher haben nachgewiesen, daß ganz allgemein Aminoazobenzole mit verschiedenen starken, farblosen Säuren, sehr scharf gesondert, erstens orangegelbe (hellfarbige) und zweitens blauviolette (dunkelfarbige) Salze liefern [2].

Um auxochrome Wirkungen zu erzielen, hat man nicht unbedingt nötig Chromophor und Auxochrom in ein und demselben Benzolring unterzubringen. Zahlreiche schöne Belege hierfür bieten die mehrkernigen Nitrokörper, von welchen das 2,8-Nitronaphthylamin und das 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, die beide dunkelrote Kristalle bilden, herausgegriffen seien.


2,8-Nitronaphthylamin


4-Dimethylamino-4'-nitrostilben.

Die in diesen Substanzen vorhandenen Ringe sind einander konjugiert. In dieser Konjugation scheint ein die auxochromen Effekte wesentlich unterstützendes Moment zu liegen, durchaus erforderlich ist sie nicht, und so ist beispielsweise das Phenyl-o-nitrobenzylamin:



in welchem die Konjugation fehlt, eine gelbrote Substanz.

Bei allen diesen Verbindungen gewährleistet die Struktur einen festen Zusammenhalt zwischen den beiden Benzolringen; aber selbst wenn

[1]) Diese Erscheinungen sind wesensverwandt mit der Halochromie. Siehe: Kauffmann, B. **46**, 3806 (1913).

[2]) B. **41**, 1171 (1908). — Siehe auch: Thiele, B. **36**, 3965 (1903).

dieser nur äußerst lose ist, findet dennoch eine starke Wechselwirkung zwischen Auxochrom und Chromophor statt. Viele Molekülverbindungen sind ausgezeichnete Beweise, so die Verbindungen der Polynitrokörper mit auxochromhaltigen Stoffen. Das 1,3,5-Trinitrobenzol vereinigt sich mit Anilin leicht zu einer Molekülverbindung, welche, obwohl beide Bestandteile ohne Farbe sind, orangerot ist. Die Entstehung der Farbe ist auf die auxochrome Natur der im Anilin enthaltenen Aminogruppe zurückzuführen, und wird das Anilin durch eine andere auxochromhaltige aromatische Komponente ersetzt, so steigt, wie Sudborough[1]) zeigte, die Farbvertiefung ganz den sonstigen Auxochromregeln entsprechend auf und ab. Wie locker der Zusammenhalt zwischen den Komponenten der Molekülverbindungen sein kann, wird von der Tatsache beleuchtet, daß schon die bloße Mischung von Nitrobenzol und Anilin, obgleich darin bis jetzt weder direkt noch indirekt eine Molekülverbindung nachweisbar ist[2]), die Wechselwirkung zur Schau trägt und intensiv rotorange wird.

Molekülverbindungen anderer Art, die aber ihre Farbe ebenfalls einer Wechselwirkung zwischen Auxochrom und Chromophor verdanken, sind die Chinhydrone, oder allgemeiner ausgedrückt die merichinoiden Stoffe[3]). Sie entstehen durch Addition eines auxochromhaltigen Benzolderivats an eine holochinoide Substanz. So entsteht das gewöhnliche tiefgrüne Chinhydron durch Addition des farblosen Hydrochinons $C_6H_4(OH)_2$ an das gelbe Chinon, und die mit dieser Zusammenlagerung verknüpfte sehr weitgehende Farbvertiefung zeigt, in welch hohem Grade sich die farbgebende Ursache beim Uebergang vom holochinoiden zum merichinoiden Zustand verstärkt. Als Auxochrome funktionieren die beiden Hydroxyle des Hydrochinons und als Chromophore die beiden Karbonyle des Chinons.

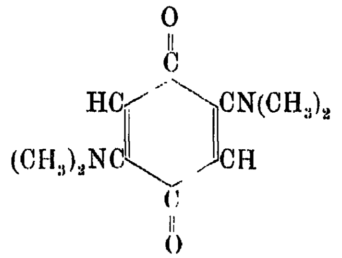
Das Chromogen der Chinhydrone ist ein Chinon, also eine Verbindung von prinzipiell anderem Typus wie die seither beschriebenen Chromogene, bei denen allen der Chromophor sich an das Ringsystem nur anhängt, während er hier selbst das System mit aufbaut. Daß man berechtigt ist, die Chinone als Chromogene aufzufassen, entspringt auch der weiteren Tatsache, daß, wenn das Auxochrom nicht an einem fremden, sondern wie gewöhnlich am gleichen Ring haftet, die Farbe sich gleichfalls vertieft. Das gelbe Chinon verwandelt sich durch den Eintritt von Dimethylaminogruppen in das dunkelrote Tetramethyldiamino-chinon. Aehnlich

---

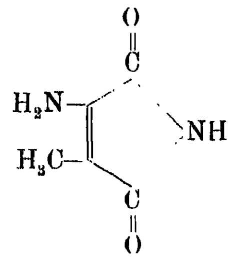
[1]) Sudborough und Beard, Soc. **97**, 773 (1910). — Sudborough, Soc. **109**, 1339 (1916). — Cadre und Sudborough, Soc. **109**, 1349 (1916). — Siehe auch: Biron und Morgulewa, Ж. **46**, 1598 (1915). — Sastry, Soc. **109**, 270 (1916).

[2]) Ostromisslensky, B. **44**, 268 (1911). — Kremann, M. **25**, 1721 (1905). — Tsakalotos, Bl. **4**, 11, 284 (1912).

[3]) Willstätter und Piccard, B. **41**, 1458 (1908). — Weitere Ausführungen siehe: Schlenk, A. **368**, 277 (1909).



Tetramethyldiamino-chinon



Amino-methylmaleinsäureimid.

dem Chinon sind auch, wie Pfeiffer und Böttler[1]) darlegten, das Anhydrid und die Imide der Maleinsäure zur Bildung farbiger Chinhydrone befähigt. Derartige Substanzen sind daher als Chromogene zu betrachten und in der Tat antworten sie auf die Einführung von Auxochromen in normalem Sinne. So geht das farblose Methylmaleinsäureimid durch den Eintritt einer Aminogruppe in ein gelbes Derivat über[2]).

Sowohl die gewöhnlichen als auch die chinoiden Chromogene offenbaren einen fundamentalen Unterschied zwischen der Aethylenbindung und den übrigen Chromophoren, der uns sofort klar wird, wenn wir dem Benzolring die Kekulésche Formel unterlegen. *Anklettung der Auxochrome an eine Aethylenbindung bewirkt keine Inversion.* Im Ultraviolett zeigt sich dieses schon an ganz einfachen Verbindungen. Verkettet sich das Auxochrom mit einem Karbonyl, etwa mit Acetyl, so unterliegt die Wirkung der Inversion, und die Absorption rückt mit dem Stärkerwerden des Auxochroms nach kürzeren Wellen[3]). Ist aber das Auxochrom an die Aethylenbindung des Krotonsäureesters gebunden, wie etwa im Natriumsalz des Acetessigesters:

$$\underset{\displaystyle ONa}{CH_3-\overset{}{C}}{=}CH-CO_2C_2H_5,$$

so wirkt es normal, und die Gruppe ONa als stärkeres Auxochrom verschiebt die Absorptionsbande weit mehr nach längeren Wellen als das schwächere Aethoxyl[4]).

Eigentümliche Verhältnisse können auftreten, wenn Auxochrome am Karbimchromophor und zwar am Stickstoff desselben haften. Hantzsch[5]) hat bei zyklischen Oximidoketonen die Erscheinung der Variochromie beobachtet, d. h. daß eine Säure mit farblosen Kationen Salze von den

[1]) B. 51, 1819 (1918).

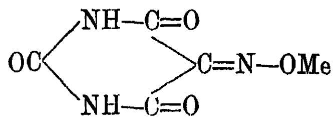
[2]) Absorptionsspektren von Amino-maleinsäureimiden: Ley und Fischer, B. 46, 327 (1913).

[3]) Hantzsch und Scharf, B. 46, 3510 (1913), haben Karbonsäuren und Thiokarbonsäuren untersucht, an welchen die Inversion deutlich hervortritt.

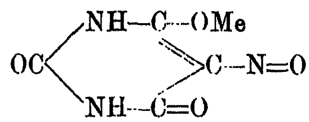
[4]) Hantzsch, B. 43, 3049 (1910).

[5]) B. 42, 966 (1909).

verschiedensten Farben liefert. Die farblose Violursäure gibt Li-, Na-, K-, Rb-, Cs-, NH_4- und Ag-Salze, die je nach den Versuchsbedingungen teils farblos, teils gelb, rot, blau und grün sind. Hantzsch vermochte die Erscheinung auf Tautomerie zurückzuführen und nimmt vier Hauptformen oder -farben an, von welchen er unter Benützung von Nebenvalenzen die farblosen und gelben vom Oximidoketon selbst, die roten und blauen von der isomeren Nitrosoform ableitet.



Oximido-form der Violurate[1])



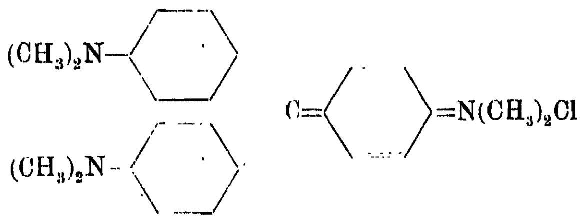
Nitroso-form der Violurate.

Wir haben hier Fälle von Chromoisomerie, die auch sonst bei Gegenwart von Auxochromen gar nicht selten ist. Chromoisomer sind solche Stoffe, die in chemischer Hinsicht fast keine, aber in optischer Hinsicht und vor allem in der Farbe wesentliche Unterschiede zeigen. Untersuchungen über Chromoisomerie liegen vor von Pfeiffer[2]) an auxochromhaltigen Stilbenderivaten und von Kauffmann[3]) an Derivaten des 2,5-Dimethoxy-α-cyanzimtsäurenitrils. Wichtige Untersuchungen führte Hantzsch[4]) aus, der dabei die Homochromoisomerie näher erforschte. Die Homochromoisomerie gleicht der Chromoisomerie darin, daß die Stoffe chemisch einander ebenfalls sehr ähnlich sind und sich zumeist nur physikalisch z. B. durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden lassen. Homochromoisomere und Chromoisomere weichen aber darin voneinander ab, daß die letzteren ungleiche, die ersteren jedoch gleiche Farbe besitzen. Homochromoisomerie ist realisiert etwa beim Methyl-phenyl-pikramid $(NO_2)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$, das zwei dunkelrote Formen bildet, von denen die eine bei 108° und die andere bei 128° schmilzt. Beim o-Tolyl-dinitranilin $(NO_2)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ ist die Homochromoisomerie mit Chromoisomerie verknüpft, so daß man insgesamt vier Formen hat: zwei gelbe, die bei 129° und 121° schmelzen, und zwei orangefarbene, die bei 121° und 110° schmelzen.

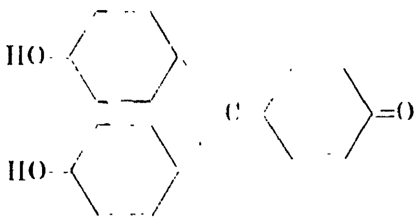
§ 118. **Halochromie.** Ein weites Feld zur Erforschung der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bieten die Farbstoffe. Sie gehören vorwiegend der aromatischen Reihe an, beherbergen meistens Auxochrome und werden gewöhnlich, wo irgendwie angängig, als chinoid aufgefaßt. Schulbeispiele sind die Triphenylmethan-

[1]) Das Symbol Me bedeutet ein Metallatom.
[2]) B. **49**, 2426 (1916); **51**, 554 (1918).
[3]) B. **49**, 1324 (1916).
[4]) B. **43**, 1651, 1662 (1910).

farbstoffe, etwa das Kristallviolett und das Aurin, von welchen das erstere Dimethylaminogruppen, das letztere Hydroxyle als Auxochrome enthält.



Kristallviolett.



Aurin.

Nach der üblichen Formulierung erscheint der dritte Ring dieser Farbstoffe als chinoid und damit als Ursache der Farbe. Nach der von Willstätter und Piccard[1]) entwickelten Anschauung sind diese Farbstoffe nicht holochinoid, sondern merichinoid; die beiden anderen Ringe wirken auf den dritten wie das Hydrochinon auf das Chinon ein, und erst durch den chinhydronartigen Charakter kommt die intensive Farbe, die viel stärker als bei den eigentlichen Chinonen ist, zustande.

Die Einführung merichinoider Formeln bedeutet bereits beginnende Lossagung von der Chinontheorie der Farbstoffe, und die neueren Forschungen lassen keine Zweifel mehr bestehen, daß die Erklärung in anderer Richtung, nämlich in der Theorie der Halochromie zu suchen ist. Der Begriff der Halochromie wurde von Baeyer und Villiger[2]) im Jahre 1902 geschaffen und am Triphenylkarbinol und Dibenzalaceton entwickelt. Nach der von ihnen gegebenen Definition *versteht man unter Halochromie die Eigenschaft einer farblosen oder nur schwach farbigen Substanz, sich mit Säuren ohne chinoide Umlagerung zu intensiv farbigen Salzen zu verbinden.*

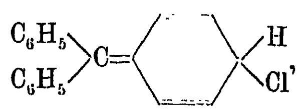
Das Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3C \cdot OH$ ist eine völlig farblose Substanz, die ein Chlorid, das Triphenylmethyl-chlorid $(C_6H_5)_3C \cdot Cl$, liefert, das in reinem Zustande ebenfalls vollkommen weiß ist. Dieses Chlorid geht jedoch sehr leicht in einen farbigen Zustand über; so addiert es Aluminiumchlorid zu der bernsteingelben Molekülverbindung

---

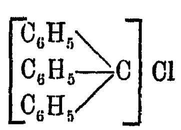
[1]) B. **41**, 1468 (1908).
[2]) B. **35**, 1190 (1902).

$(C_6H_5)_3CCl,AlCl_3$[1]) und Zinntetrachlorid zu dem orangegelben Produkt $(C_6H_5)_3CCl,SnCl_4$[2]). Das eigentümliche ist, daß mit dem Auftreten der Farbe die Substanz von Grund aus ihren Charakter ändert; sie wird zu einem Salz. In diesem Salz funktioniert der organische Rest, das Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, obwohl er nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, als Kation und der übrige halogenhaltige Teil $AlCl_4$ oder $SnCl_4$ als komplexes Anion. Die Umwandlung vollzieht sich auch beim Lösen in flüssigem Schwefeldioxyd, das das Chlorid gelb und als guten Elektrolyten aufnimmt[3]). Salze, die sich anstatt von der Salzsäure von gewissen anderen Säuren ableiten, sind überhaupt nur in der farbigen Form bekannt; das Sulfat ist dunkelrot[4]) und das Perchlorat braungelb[5]).

Ueber die Strukturformel des farblosen Triphenylmethylchlorids erheben sich keine Zweifel; die Substanz ist ihrem Namen entsprechend zusammengesetzt. Hingegen begegnet die Formulierung der farbigen Form Schwierigkeiten, die im Rahmen der Strukturlehre unüberwindlich sind. Man hat versucht, die sich durch die Farbe offenbarende Umwälzung des chemischen Charakters durch eine chinoide Umlagerung zu erklären, und folgende Formel aufgestellt:



welche aber unhaltbar ist. Der erste Einwand liegt darin, daß eine derart konstituierte Substanz gar nicht chinoid und wohl auch farblos wäre. Der zweite ausschlaggebende Einwand besteht darin, daß die Formel nicht erklärt, warum das Chlor oder die dasselbe ersetzenden Säurereste ionogen gebunden sind. Weitere Einwände, auf die man bei Derivaten stößt, sind einerseits von Baeyer[6]), andererseits von Tschitschibabin[7]) hervorgehoben worden. Man muß auf jede nähere Deutung im Rahmen der herkömmlichen Strukturlehre verzichten und kann, wenn man sich auf eine spezielle Theorie nicht einlassen will, die Tatsachen höchstens durch das allgemeine, der Lehre von den Komplexsalzen entnommene Schema:



[1]) Norris und Sanders, Am. **25**, 54, 1117 (1901).
[2]) Kehrmann und Wentzel, B. **34**, 3815 (1901).
[3]) Walden, Ph. Ch. **43**, 442, 454 (1903). — Gomberg, B. **35**, 2405 (1902).
[4]) Gomberg und Cone, B. **37**, 3543 (1904).
[5]) Hofmann und Kirmreuther, B. **42**, 4861 (1909).
[6]) B. **35**, 1195 (1902); **40**, 3083 (1907).
[7]) B. **40**, 3965 (1907).

ausdrücken. Dieses Schema besagt, daß das Triphenylmethyl sich wie ein komplexes Kation verhält, und daß dem Anion kein bestimmter Platz im Molekül angewiesen ist. Im Gegensatz zur chinoiden Formulierung kann man damit die von Kauffmann[1]) betonte Ansicht, daß die drei Benzolringe völlig gleichartig verkettet seien, leicht zum Ausdruck bringen.

Einführung von Auxochromen vertieft die Farbe der Triphenylmethyl-salze, und damit ist der Schlüssel zur Aufklärung der Triphenylmethanfarbstoffe gefunden. Die Triphenylmethyl-salze sind das Chromogen dieser Farbstoffe, und das Kristallviolett erhält die Formulierung:

$$\left[\begin{array}{l}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\searrow \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\!\longrightarrow C \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\nearrow\end{array}\right] Cl$$

Der Halochromie des Triphenylkarbinols entspricht die des Dibenzalacetons. Dieses nur gelbliche Keton

$$C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-C_6H_5$$

addiert starke Säuren zu intensiv roten Salzen, die, wenn man der von Kauffmann entwickelten Anschauung folgt, durch nachstehendes ähnliches Schema ausdrücken kann[2]):

$$\left[\begin{array}{r}C_6H_5\cdot CH:CH\searrow \\ C_6H_5\cdot CH:CH\!\longrightarrow C \\ HO\nearrow\end{array}\right] Cl$$

Von den Triphenylmethyl-salzen unterscheiden sich diese Salze hauptsächlich nur dadurch, daß am Zentralkohlenstoff außer Kohlenstoffradikalen auch ein Hydroxyl, ein Auxochrom haftet. Dieses ist dadurch entstanden, daß der Säurewasserstoff sich an den Ketonsauerstoff anlagerte. Am Zentralkohlenstoff sitzende Auxochrome sind keine Seltenheit, und es scheint, daß sie der Farbe entgegenwirken. So ist das Auramin:

$$\left[\begin{array}{r}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\searrow \\ (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\!\longrightarrow C \\ H_2N\nearrow\end{array}\right] Cl$$

das sich mit dem Kristallviolett vergleichen läßt, nur noch gelb. Zu den Halochromieerscheinungen gehören auch jene Farbevertiefungen, welche

[1]) B. **46**, 3801 (1913); **52**, 1422 (1919). — Siehe auch: Ismailski, ж. **47**, 63, 1626 (1915). C. **1916**, I, 704; **II**, 251. — Ueber die Abhängigkeit des halochromen Zustandes von der Natur des Säureions siehe: H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Seite 481 (Stuttgart 1911).

[2]) Siehe auch: Straus und Blankenhorn, A. **415**, 282 (1918).

man bei den Schiffschen Basen beobachtet. Die intensive Gelbfärbung, die beispielsweise das Anisalanilin $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ beim Zusammenbringen mit Säuren annimmt, beruht auf der Bildung eines Salzes, das man nach dem Schema:

$$\left[\begin{array}{r} CH_3O \cdot C_6H_4 \diagdown \\ C_6H_5NH - C \\ H \diagup \end{array}\right] Cl$$

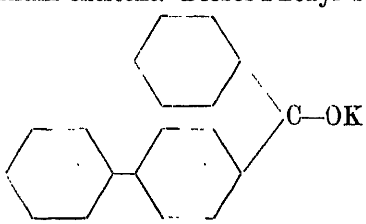
konstituiert annehmen kann. Durch Addition von Säurewasserstoff ist darin das Auxochrom $NH(C_6H_5)$ entstanden.

Das in seinen farbigen Salzen sich wie ein Metallion verhaltende Triphenylmethyl läßt sich in freiem Zustande abscheiden[1]). Das Produkt hat allerdings zunächst das doppelte Molekulargewicht; es ist weiß und als Hexaphenyläthan $(C_6H_5)_3CC(C_6H_5)_3$ aufzufassen. In Lösungen dissoziiert es sich zum monomolekularen Triphenylmethyl, dessen Auftreten sich durch orangegelbe Farbe, die bei sehr starker Abkühlung wieder verschwindet, kundgibt[2]). Andere Triarylmethyle lassen sich, wie Schlenk[3]) feststellte, häufig in monomolekularem Zustande isolieren, so das Tribiphenylmethyl:

$$\begin{array}{r} C_6H_5{-}C_6H_4 \diagdown \\ C_6H_5{-}C_6H_4 - C, \\ C_6H_5{-}C_6H_4 \diagup \end{array}$$

das ein lockeres Kristallpulver vom Aussehen des Chromoxyds bildet und von organischen Lösungsmitteln mit tiefvioletter Farbe aufgenommen wird.

Rein strukturchemisch betrachtet ist in den Triarylmethylen der Zentralkohlenstoff nur noch dreiwertig, und mit dieser abnormen Valenzstufe ist das Auftreten der Farbe verquickt. Schlenk[4]) hat in den Metallketylen eine neue andere Art intensiv farbiger Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff erkannt, so in dem Produkt, das aus Phenylbiphenyl-keton mit Kalium entsteht. Dieses Phenyl-biphenyl-keton-kalium:



löst sich in Aether mit tiefgrüner Farbe.

---

[1]) Gomberg, B. **33**, 3150, (1900); **34**, 2726 (1901); **35**, 1822 (1902).

[2]) Schmidlin, B. **41**, 2471 (1908).

[3]) Schlenk und Weickel, A. **372**, 1 (1910). — Schlenk, Mair, Bornhardt, Renning, Herzenstein, Racky, A. **394**, 178 (1912).

[4]) Schlenk und Weickel, B. **44**, 1182 (1911). — Schlenk und Thal, B. **46**, 2840 (1913).

Nach den Untersuchungen Schlenks[1]) zeigt das Triphenyl-methyl seine an Metalle erinnernde Natur auch darin, daß es gewissermaßen Legierungen einzugehen vermag. Diese eigentümlichen Stoffe sind intensiv farbig: das Triphenylmethyl-natrium $(C_6H_5)_3C \cdot Na$ ist rotgelb und das Triphenylmethyl-ammonium $(C_6H_5)_3C \cdot NH_4$ rot.

Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Triarylmethylen haben Kurt H. Meyer und Wieland[2]) ausgeführt. Beim Vergleich des gelben Triphenylmethyl-ions mit dem freien gelben Radikal ergab sich, daß trotz der ähnlichen Färbung die Absorptionsspektren durchaus verschieden sind.

Dem Triphenylmethyl analog ist in gewissem Sinne der Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$. Der Stickstoff ist darin nur zweiwertig, und diese abnorme Valenzstufe wird wieder zur Ursache von Farbe. Wieland[3]) wies nach, daß der Diphenylstickstoff sich durch Dissoziation des Tetraphenylhydrazins $(C_6H_5)_2NN(C_6H_5)_2$ bildet, daß aber das Gleichgewicht noch ganz zu Gunsten dieses Hydrazins beschaffen ist. Gegenwart von Methoxyl erleichtert die Spaltung, und das Tetraanisylhydrazin $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2NN(C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$, das in Substanz farblos ist, löst sich in Benzol mit hellgrüner Farbe[4]). Noch besser wirkt die Dimethylaminogruppe. Das farblose Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenyl-hydrazin:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \end{array} \Big> N - N \Big< \begin{array}{l} C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

wird von Lösungsmitteln wie Aether, Aceton und Benzol mit intensiv gelber Farbe aufgenommen. In Benzol ist dieses Hydrazin zu 10% und in Nitrobenzol zu 21%, also etwa 3 bis 6 mal stärker gespalten als das Hexaphenyläthan[5]).

Die Fluoreszenz.

§ 119. **Das Emissionsspektrum.** Die Fluoreszenz ist eine Leuchterscheinung und daher durch das Spektrum des ausgestrahlten Lichtes zu charakterisieren. Dieses Emissionsspektrum bietet sich als leuchtender Ausschnitt aus einem kontinuierlichen Spektrum dar, der zu beiden Seiten von Dunkelheit begrenzt ist und als Fluoreszenzbande oder allgemeiner als Emissionsbande bezeichnet wird. Die Intensität der Strahlung fällt meistens auf der kürzerwelligen Seite der Bande rascher ab als auf der längerwelligen, so daß die Bande in der Richtung nach

[1]) Schlenk und Holtz, B. 49, 603 (1916). — Schlenk und Ochs, B. 49, 608 (1916).

[2]) B. 44, 2557 (1911).

[3]) A. 381, 200 (1911). — Wieland und Süsser, A. 381, 217 (1911).

[4]) Wieland und Lecher, B. 45, 2600 (1912).

[5]) Wieland, B. 48, 1078 (1915).

Rot abschattiert erscheint. Die organischen Verbindungen, sofern sie nicht komplizierter zusammengesetzt sind, zeigen gewöhnlich nur eine einzige Emissionsbande.

Die Ausstrahlung hat bei der Fluoreszenz eine Einstrahlung zur Vorbedingung, und als wichtigste Tatsache ist voranzustellen, daß nur solche Strahlen die Erscheinung zu erregen vermögen, die absorbiert werden. Die Lichtenergie wird in einer Absorptionsbande aufgenommen und, wenn auch bei weitem nicht quantitativ, in einer Emissionsbande wieder abgegeben. Nach der Stokesschen Regel[1]) sollte das emittierte Licht stets längerwellig als das absorbierte sein. Von einer allgemeinen Gültigkeit derselben kann jedoch nur dann die Rede sein, wenn man nicht einzelne Strahlen bestimmter Wellenlänge, sondern die ganzen Banden als geschlossene Einheiten ins Auge faßt. Hierdurch wird die Stokessche Regel modifiziert und lautet nun folgendermaßen: Die Emissionsbande liegt stets bei längeren Wellen als die Absorptionsbande. Beide Banden stoßen hart aneinander, und das längerwellige Ende der Absorptionsbande begrenzt das kürzerwellige der Emissionsbande. Diese Tatsache ist zunächst in experimenteller Hinsicht von Wichtigkeit, denn alle Faktoren, welche die Absorption verstärken, also die Absorptionsbande verbreitern, beschneiden das kürzerwellige Ende der Emissionsbande, verändern und schwächen somit die Fluoreszenz. Hierin liegt die Ursache dafür, daß Lösungen je nach der Konzentration und je nach der Tiefe, aus welcher die emittierten Strahlen herauskommen, verschieden zu fluoreszieren scheinen.

Die Fluoreszenz ist konstitutiv hoch empfindlich, und die bloße Tatsache, daß ein Stoff Absorptionsvermögen besitzt, bietet noch lange keine Gewähr dafür, daß er auch fluoreszenzfähig ist. In die Fluoreszenzerscheinungen gehen also außer den konstitutiven Eigentümlichkeiten der Absorption noch solche besonderer Art ein. Als allgemeine Regel[2]) beobachtet man, daß zunehmende Farbvertiefung ein Hemmschuh der Fluoreszenz ist. Diese Regel dokumentiert sich, da dem Stokesschen Satz entsprechend Eigenfarbe und Fluoreszenzfarbe einander parallel laufen, auch darin, daß *die Fluoreszenzfähigkeit im großen ganzen umsomehr abnimmt, je näher die Emissionsbande an Rot heranrückt.* Ultraviolett und violett fluoreszierende Stoffe gibt es sehr viele; die Zahl der blau bis grün fluoreszierenden ist schon geringer; noch kleiner ist die Zahl der gelb bis orange fluoreszierenden und sehr klein die der rot fluoreszierenden. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß, wenn ein Körper dennoch intensiv rot fluoresziert, in ihm eine besonders wirksame fluoreszenzermöglichende Ursache vorhanden sein muß.

[1]) Phil. Trans. **143**, II, 463; III, 385 (1853). Pogg. **87**, 480 (1853); Erg.-Bd. **4**, 177 (1854).

[2]) Abgeleitet von H. Kauffmann, B. **40**, 2341 (1907).

Die Fluoreszenz ist an keinen bestimmten Aggregatzustand gebunden und ebenso wie an festen und flüssigen Körpern auch an Gasen und Dämpfen beobachtet worden. Sehr großes Fluoreszenzvermögen trifft man hauptsächlich bei Lösungen an, bei denen jedoch sowohl die Intensität als auch die Farbe der Fluoreszenz von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Viele Körper fluoreszieren in festem Zustande gar nicht, dagegen in Lösung äußerst intensiv, z. B. das Fluoreszein. Andere wieder verhalten sich umgekehrt, wie etwa das p-Dimethylamino-α-phenyl-zimtsäurenitril [1])

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_5}{\diagdown CN}\ ,$$

das in festem Zustande prächtig gelbgrün aufleuchtet und in Lösung nur noch so schwach fluoresziert, daß man zum Nachweis optischer Hilfsmittel bedarf. Die Temperatur ist von deutlichem Einfluß auf die Fluoreszenz: Abkühlung verstärkt in der Regel die Intensität.

Der Nachweis der Fluoreszenz kann sehr oft schon mit bloßem Auge erfolgen [2]). Für die genauere Untersuchung verwendet man zwei Lichtfilter [3]), die zu einander möglichst komplementär und je nach der spektralen Lage der Absorptionsbande zu wählen sind. Das Hauptabsorbens, das häufig violett bis blau sein kann und zwischen Lichtquelle und Objekt gebracht wird, schneidet aus den einfallenden Strahlen die nicht erregenden ab. Das Komplementärabsorbens, das dann gelb bis rot zu nehmen ist und zwischen Objekt und Auge kommt, läßt nur die erregten Strahlen durch. Für die spektroskopische Untersuchung ist die Verwendung von Lichtfiltern nicht erforderlich. Bei Lösungen läßt man ein schmales Bündel intensiven Lichtes einstrahlen und beobachtet den sich leuchtend abhebenden Strahlengang in einer dazu senkrechten Richtung mit einem Spektroskop. Als Lichtquelle dient dabei zweckmäßig eine Quecksilberlampe oder irgend eine andere Vorrichtung, die monochromatisches oder aus Spektrallinien zusammengesetztes Licht zu geben vermag. Handelt es sich um Fluoreszenzerscheinungen im Ultraviolett, so ist das Glas durch Quarz zu ersetzen und das Spektrum photographisch aufzunehmen [4]).

§ 120. **Die Luminophore.** Die organischen fluoreszenzfähigen Substanzen gehören in weitaus überwiegender Mehrheit der aromatischen Reihe an, und alle älteren Regeln beschäftigen sich, wenn auch dieser

---

1) H. Kauffmann, B. 50, 519 (1917).

2) Apparate wurden angegeben von: Tswett, Ph. Ch. 36, 450 (1900). — Ley u. Gorke, B. 40, 4473 (1907). — Stobbe, B. 42, 790 (1909).

3) Stokes, Pogg. 91, 158 (1854); 96, 522 (1858).

4) J. Stark, Physik. Zeitschr. 8, 81 (1907). — Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 23 (1910).

Wesentlichkeit unbewußt, nur mit Benzolderivaten. Die erste Regel wurde von C. Liebermann[1]) ausgesprochen, der an einer Fülle von Beispielen auf einen Gegensatz zwischen den Verbindungen der Anthracenreihe und denen der Anthrachinonreihe aufmerksam machte. Obgleich beide Reihen dasselbe Kohlenstoffskelett enthalten, trete nur in der ersteren Fluoreszenz auf, während sie in der letzteren fehle. Die Regel birgt einen berechtigten Kern, hat aber verschärften Hilfsmitteln nicht standgehalten; auch hat man Anthrachinonderivate kennen gelernt, die ihr schon für das bloße Auge leicht erkennbar widersprechen, so das in Xylol feurig rot[2]) fluoreszierende 1,4,5,8-Tetraoxyderivat.

Weitere einen großen Fortschritt anbahnende Regeln hat R. Meyer[3]) aufgestellt, welcher die Fluoreszenz auf die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen zurückführte, die er Fluorophor nannte. Die untersuchten Verbindungen haben alle gemeinsam, daß sie sich aus drei sechsgliedrigen, einander linear anellierten Kernen aufbauen. Die beiden äußeren Kerne sind Benzolringe; der mittlere ist ebenfalls ein Benzolring oder aber ein stickstoff-, sauerstoff- oder schwefelhaltiger Ring, nämlich ein Pyridin-, Azin-, Oxazin-, Pyron- oder Thiazinring. Diese mittleren Ringe, die für sich allein die Fluoreszenz noch nicht hervorrufen, erlangen erst durch die Anellierung der beiden Benzolkerne Wirksamkeit und bilden die Fluorophore der betrachteten Verbindungen.

Während alle diese Untersuchungen sich ziemlich kompliziert zusammengesetzter Substanzen bedienen, befassen sich die Forschungen Kauffmanns mit Stoffen einfachster Konstitution[4]). Der Ausgangspunkt dieser Arbeiten ist die Teslalumineszenz. Fallen elektrische Schwingungen auf Gase oder Dämpfe ein, so geraten diese, vorausgesetzt daß sie unter niedrigem Druck stehen, bekanntlich ins Leuchten[5]). Kauffmann fand, daß in manchen Fällen das Leuchten auch dann noch auftritt, wenn der Dampf unverdünnt ist und unter Luftdruck steht. Er suchte möglichst viele derartige, gewissermaßen Ausnahmen darstellende Stoffe auf und gruppierte sie nach der Lumineszenzfarbe. Die umfangreichste Gruppe wird von der blauen bis violetten Lumineszenz gebildet und umfaßt eine Reihe einfachster Benzolderivate, so das Anilin, seine Homologen und seine Alkylderivate, das Hydrochinon und seine Aether. Sofern die Verbindungen einkernig und intensiv leuchtfähig sind, enthalten

---

[1]) B. **13**, 913 (1880).

[2]) O. Fischer u. H. Ziegler, J. pr. [2] **86**, 299 (1912).

[3]) Ph. Ch. **24**, 468 (1897).

[4]) Ph. Ch. **26**, 719; **27**, 519 (1898); **28**, 688 (1899). B. **33**, 1725 (1900). — Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. (Stuttgart, 1906.)

[5]) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. **56**, 20 (1895).

sie durchweg Auxochrome, und alle diejenigen konstitutiven Einflüsse, welche die Auxochrome verstärken, fachen die blauviolette Teslalumineszenz zu erhöhter Intensität an. Durch Vergleich verschiedenartig substituierter Verbindungen läßt sich einwandsfrei nachweisen, daß der Sitz des blauvioletten Leuchtens der Benzolkern ist. Zwei grundlegende Erkenntnisse, die zugleich auch dem Benzolproblem neue Wege eröffnet haben, entspringen also diesen Versuchen über Teslalumineszenz: erstens die Bedeutung des Benzolkerns und zweitens die Wichtigkeit der Auxochrome.

Viele der blauviolett lumineszierenden Stoffe zeigen auch Fluoreszenzvermögen, und die Farbe der Fluoreszenz ist dann z. B. in Lösungen gleichfalls blau bis violett. Viele von ihnen neigen auch zur Radiolumineszenz [1]) und können in festem Zustande durch die β-Strahlen des Radiums zur blauvioletten Lumineszenz angeregt werden [2]). Der Ursprung der Emission ist trotz der Verschiedenheit der erregenden physikalischen Ursache offenbar immer derselbe, und auf dieser Unterlage entwickelt Kauffmann die Anschauung, daß *es Atomgruppen gibt, die sich durch eine besondere Lumineszenzfähigkeit auszeichnen und zur Betätigung lediglich der Zufuhr einer geeigneten Energieart bedürfen.* Er nennt solche Gruppen Luminophore und erkennt im Benzolkern den verbreitetsten Luminophor. Diese Ueberlegungen gelten zunächst nur für die blaue bis violette Emission; da aber zwischen den verschiedenen Lumineszenzfarben nirgends Grenzen bestehen, so sind sie sofort zu erweitern, und so zieht Kauffmann [3]) im Jahre 1904 den allgemeinen Schluß: *Der Sitz der Emission bei der Fluoreszenz der Benzolderivate ist der Benzolkern.*

Dieses Ergebnis, das eine Systematik sämtlicher fluoreszierenden Benzolderivate unter einheitlichen Gesichtspunkten ermöglicht, bezieht sich zunächst nur auf das sichtbare Spektralgebiet. Daß es auch auf das unsichtbare Gebiet auszudehnen ist, wurde durch die von J. Stark [4]) im Jahre 1907 entdeckte ultraviolette Fluoreszenz der Benzolderivate erwiesen. Die Tatsache, daß sogar schon das Benzol selbst fluoresziert, nur eben nicht im sichtbaren sondern im ultravioletten Bereich, ist die unmittelbarste Bestätigung der Kauffmannschen Anschauung, die sich nunmehr auf einer viel breiteren Basis aufbauen kann. Manche Benzolderivate, z. B. der Hydrochinondimethyläther, können wohl durch Teslaschwingungen aber noch nicht durch Licht zu einer sichtbaren Lichtaus-

[1]) Kauffmann, B. **37**, 2946 (1904). — Webster, Chem. N. **94**, 293 (1906). — Stobbe u. Ebert, B. **44**, 1294 (1911).

[2]) Auch Kathodenstrahlen vermögen die Lumineszenz hervorzurufen. Die Kathodolumineszenz ist aber eine verwickeltere Erscheinung; sie wird, wie das Nachleuchten und die Nachfarben beweisen, von anderen Vorgängen überlagert. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. **56**, 25, 233 (1895). — Goldstein, B. **36**, 1976 (1903).

[3]) B. **37**, 2941 (1904).

[4]) Physik. Zeitschr. **8**, 81 (1907).

strahlung angeregt werden; dies erklärt sich einfach durch eine von der Verschiedenheit des Aggregatzustandes bedingte Verschiebung der Emissionsbande. Der Benzolkern des Hydrochinondimethyläthers ist ein regelrechter Luminophor; während im Dampf die Emissionsbande sich ins sichtbare Gebiet hineinerstreckt, liegt sie in den Lösungen noch ganz im Ultraviolett, so daß diese dem menschlichen Auge als nichtfluoreszierend erscheinen.

Außer dem Benzolkern können sich auch andere Ringsysteme als Luminophore verhalten. Die zyklische Struktur ist vielleicht ein förderndes, aber keineswegs ein notwendiges Moment. So hat schon im Jahr 1902 Kauffmann[1]) an Aldehyden und Ketonen blaue Teslalumineszenz beobachtet und nachgewiesen, daß *das Karbonyl ein Luminophor ist*. Im Jahre 1908 haben dann Stark und Steubing[2]) auch die Fluoreszenzfähigkeit entdeckt; sie bestrahlten Aceton mit dem kurzwelligen Licht des Aluminiumfunkens und stellten das Auftreten einer schwachen blauvioletten Fluoreszenz fest. Auch andere Ketone fluoreszieren unter diesen Bedingungen.

Die Betätigung eines Luminophors hängt von der Natur der mit ihm verketteten Substituenten ab. Ley und v. Engelhardt[3]) nennen die eine Fluoreszenzbande nach kürzeren Wellen verschiebenden Substituenten hypsoflor, und die nach längeren Wellen verschiebenden bathoflor[4]). Für die Wirkung eines Substituenten auf die Intensität des Fluoreszenzlichtes empfehlen sie die Bezeichnungen auxoflor[4]) und diminoflor.

§ 121. **Die Fluoreszenz auxochromhaltiger Benzolderivate.** Nach den Beobachtungen von J. Stark[5]) liegt die Fluoreszenz einer 0,5-prozentigen alkoholischen Lösung des Benzols in der Gegend von 272 bis 316 μμ; sie besteht aus vier in der Richtung nach Rot abschattierten Emissionsbanden, deren Kanten die Wellenlängen 272, 280, 283 und 292 μμ haben. Ley und v. Engelhardt[6]), die für ihre Versuche 0,005-normale alkoholische Lösungen verwenden, geben den Fluoreszenzbereich zu 268 bis 310 μμ an. Sie zeigen, daß durch den Eintritt eines Alkyls die Einzelbanden zu einer einzigen breiten Bande verschmelzen und die nur mäßige Fluoreszenz des Benzols sich bedeutend verstärkt. Die Bande erscheint etwas nach längeren Wellen verschoben, bedeckt aber im wesent-

[1]) B. 35, 475 (1902).
[2]) Physik. Zeitschr. 9, 661 (1908).
[3]) Ph. Ch. 74, 4 (1910).
[4]) Vorher schon vorgeschlagen von: Francesconi u. Bargellini, Rend. d. R. Accad. d. Lincei 15, 188 (1906).
[5]) Physik. Zeitschr. 8, 81 (1907).
[6]) Ph. Ch. 74, 30 (1910).

lichen noch das gleiche Gebiet wie beim Benzol. Einführung mehrerer Alkyle verschiebt etwas stärker, erniedrigt jedoch zugleich die Intensität der Bande; so heben im Hexamethylbenzol die übrigen Methyle die günstige Wirkung des ersten wieder auf und drücken das Fluoreszenzvermögen noch beträchtlich unter das des Benzols herab. Nach neueren von Dickson[1]) ausgeführten Untersuchungen hat das Benzol insgesamt sechs ziemlich scharfe Banden und besitzen auch die Homologen mehrere Banden.

Halogene[2]) üben einen mit steigendem Atomgewicht sich verstärkenden batho- und diminofloren Einfluß aus. Jodbenzol und p-Dibrombenzol fluoreszieren nicht mehr; p-Dichlorbenzol fluoresziert nur noch schwach. Die Halogenderivate bestätigen den auf Seite 306 angeführten Satz, daß Verschiebung der Fluoreszenzbande in der Richtung nach Rot ein schwächendes Moment ist, auch für das ultraviolette Spektralgebiet.

Ganz anders ist der Einfluss der Auxochrome. Sie verschieben die Bande sehr weit in der Richtung nach Rot, und dennoch kann intensive Fluoreszenz auftreten. Sind sehr starke auxochrome Einflüsse am Werk, dann rückt unter Umständen die Bande bis ins sichtbare Gebiet herein und wird die Fluoreszenz dem Auge wahrnehmbar. Ein solcher Fall liegt im p-Anisidin vor, das in alkoholischer Lösung im Quecksilberlicht violett fluoresziert. Aus der Teslalumineszenz folgt, daß die Lichtausstrahlung bis zum Blau vorreichen kann[3]). Zur Kennzeichnung der Wirkungsweise der wichtigsten Auxochrome sei folgende sich auf die Untersuchungen von Ley und v. Engelhardt stützende Zusammenstellung gegeben. Die Verschiebungen der Fluoreszenzbande treten, da

Benzolderivate	Auxochrom	Lage des Fluoreszenzbandes	Intensität
Benzol	—	268—310 μμ	10
Anisol	OCH_3	281—345 μμ	20
Phenol	OH	286—364 μμ	18
Anilin	NH_2	313—407 μμ	20
Phenolnatrium . .	ONa	315—400 μμ	10
Dimethylanilin . .	$N(CH_3)_2$	325—394 μμ	10
o-Anisidin	NH_2, OCH_3	313—429 μμ	17
p-Anisidin	NH_2, OCH_3	339—423 μμ	13

[1]) Zeitschr. f. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10, 166 (1912).
[2]) Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 33 (1910).
[3]) Das heißt der optische Schwerpunkt der sichtbaren Ausstrahlung liegt im Blau. Die Emissionsbande selbst reicht ins Grün und noch weiter vor.

das kürzerwellige Ende von den Versuchsbedingungen viel weniger betroffen wird, am deutlichsten an den für dieses Ende geltenden Zahlen hervor[1]). Die Intensität[2]) des Fluoreszenzlichts ist in Stufen von 1 bis 25 abgeschätzt.

An diesen Zahlen treten die Ansichten Kauffmanns klar zutage. Die Auxochrome haben zwei wichtige Aufgaben zu vollbringen: erstens die Fluoreszenzbande nach längeren Wellen zu verschieben und zweitens die Emissionsfähigkeit vor Vernichtung zu schützen. Die zweite Aufgabe ist die wesentliche; mit ihr erfüllen die Auxochrome zugleich auch die erste, denn wie die Absorptionsbande, so müssen sie als Konsequenz aus dem Stokesschen Satze auch die Emissionsbande nach längeren Wellen verrücken. Sie widerstehen dem emissionsverringernden Einfluß der Bandenverschiebung am besten, wenn dieser noch mäßig, also die Verschiebung noch nicht groß und der auxochrome Charakter noch schwach ist. Die starken Auxochrome unterliegen diesem Einfluß, weil sie die Bande viel weiter verschieben, weit mehr, und daher können die Gruppen $N(CH_3)_2$ und ONa keine so intensive Fluoreszenz wie z. B. das Radikal OCH_3 bewirken.

Bei konstitutiven Eingriffen in die Auxochrome antworten die genannten beiden Funktionen jede für sich. So schwächt Acetylierung den auxochromen Charakter der Aminogruppe, vernichtet ihn aber nicht; die Gruppe $NH(COCH_3)$ ist immer noch so stark auxochrom wie ungefähr das Hydroxyl oder das Methoxyl. Die Wirkung auf das Emissionsvermögen ist viel nachdrücklicher und die Gruppe $NH(COCH_3)$ kaum mehr in der Lage, dasselbe zu schützen. Acetanilid fluoresziert nicht mehr oder nur noch sehr schwach, und stellt sich in dieser Hinsicht nicht dem Phenol und nicht dem Anisol an die Seite. Andere Acyle wirken dem Acetyl analog.

Wichtige und charakteristische Beziehungen kommen bei Substanzen, die mehrere Auxochrome beherbergen, zum Vorschein. Die Parastellung genießt einen ganz auffälligen Vorzug, auf den Kauffmann und zwar zunächst bei der Teslalumineszenz aufmerksam gemacht hat. Er zeigte, daß die drei Dioxybenzole sich ungleich verhalten; während das Hydrochinon intensiv blauviolett leuchtet, schimmern das Brenzkatechin und Resorcin nur schwach. Derselbe Gegensatz findet sich bei den Alkyläthern dieser isomeren Verbindungen. Er erklärt sich dadurch, daß die Fluoreszenzbande des Paraderivates bei längeren Wellen liegt als die Bande der

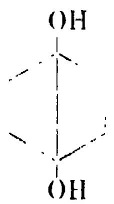
[1]) Auch die Lage des Maximums hängt von den Versuchsbedingungen ab. Die Breite der Banden wird durch die Intensität mitbestimmt.

[2]) Es kann sich hier nur um eine rohe Orientierung handeln. In Wirklichkeit müßte das Verhältnis zwischen absorbierter und emittierter Energie angegeben werden; solche Messungen sind aber bis jetzt nur sehr selten ausgeführt worden.

Isomeren. Die in der Tabelle auf S. 311 genannten Anisidine zeigen gleichfalls diesen Unterschied. Die Einführung des Methoxyls in die Orthostellung zur Aminogruppe des Anilins hat das kürzerwellige Ende des Fluoreszenzbandes überhaupt nicht, die Einführung in die Parastellung dagegen um den bedeutenden Betrag von 26 μμ verschoben.

Die Tatsache, daß die Parastellung einen Vorzug genießt, hat Kauffmann als Verteilungssatz der Auxochrome bezeichnet und aus ihr den Schluß gezogen, daß der Benzolring derjenigen Substanzen, welche zur blauvioletten Emission befähigt sind, sich in einem besonderen Zustande befindet. Will man diesen Zustand strukturchemisch ausdrücken, so hat man dafür die Dewarsche Benzolformel zu wählen, und kann ihn daher kurz als D-Zustand bezeichnen. Hiernach kämen z. B. für Anilin und Hydrochinon die Formeln:



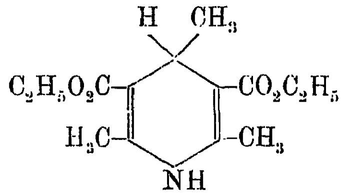


welche natürlich nur dann einen Sinn haben, wenn man den Benzolkern nicht als starr, sondern als ein von Substanz zu Substanz veränderliches Gebilde betrachtet; als ein Gebilde, das im Benzol selbst der Kekuléschen Formel entspricht und in diesem K-Zustande nur im Ultraviolett und zwar im Bereich von etwa 268 bis 310 μμ emittiert. Beim ursprünglichen Beweise stützte sich Kauffmann auf die Baeyersche Benzoltheorie; später löste er sich von dieser Theorie, welche auf unsicherer Basis ruht, völlig los und entwickelte die Formeln auf einem einwandsfreien Weg. Er untersuchte die ultraviolette Fluoreszenz von alkoholischen und wäßrigen Lösungen der methoxylierten Benzole vom Mono- bis hinauf zum Tetroxyderivat[1]). Aus allen diesen Verbindungen hebt sich das 1,4-Dimethoxyderivat, d. h. der Hydrochinondimethyläther ab; er ist bevorzugt sowohl in der spektralen Lage als auch in der Intensität der Fluoreszenz. Seine Bande erstreckt sich von 303 μμ bis über 400 μμ; ungefähr an derselben Stelle fluoresziert Oxyhydrochinontrimethyläther, aber ziemlich schwächer; alle anderen untersuchten Verbindungen fluoreszieren schon bei kürzeren Wellen und zum Teil sehr schwach. Diesem merkwürdigen Vorrang der 1,4-Stellung kann einzig und allein die Dewarsche Formel Ausdruck verleihen.

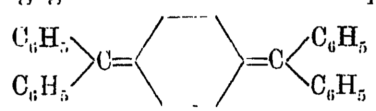
Für diese Formel ist das System paralleler Doppelbindungen und die Parabindung charakteristisch. Die Parabindung kann am Emissions-

[1]) Z. El. Ch. 18, 481 (1912).

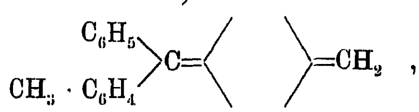
vermögen nicht schuld sein, denn sonst müßte auch die Claussche Formel die Tatsachen wiedergeben können. Somit ist zu schließen, daß *das System paralleler Doppelbindungen Sitz des Emissionsvermögens ist.* Dieser Satz wird von einer Anzahl Substanzen, die erwiesenermaßen ein System von parallelen Doppelbindungen enthalten, unmittelbar bestätigt. Ein schönes Beispiel ist der Dihydro-kollidin-dikarbonsäureester:



welcher in festem Zustand intensiv und in alkoholischer Lösung schwach violett fluoresziert[1]. Als ein Beispiel anderer Art sei das in allen Lösungsmitteln prächtig grün fluoreszierende Tetraphenyl-p-xylylen[2])



genannt, ferner das ihm nahestehende, aber unsymmetrisch konstituierte as-Phenyl-o-tolyl-p-chinodimethan[3])



dessen stark verdünnte Lösung in Benzol gleichfalls intensiv grün fluoresziert. Auch sei auf den Succinylobernsteinsäureester hingewiesen.

Für die Aufklärung des tieferen Sinnes der Dewarschen Formel ist die reine Strukturchemie nicht mehr zuständig. Nur die Bemerkung sei noch beigefügt, daß auch das Benzol selbst, wenn man ihm die von Thiele modifizierte Kekulésche Formel erteilt, parallele Doppelbindungen enthält, so daß also das Emissionsvermögen schon bei der Stammsubstanz selbst auf gleicher Ursache wie bei den Derivaten beruht.

§ 122. **Die Fluorogene.** Einführung von Chromophoren in das Benzol wirkt auslöschend auf die Fluoreszenz. Wie die Auxochrome so verschieben auch die Chromophore den Absorptions- und damit den Emissionsbereich nach längeren Wellen; was sie aber von den ersteren wesentlich unterscheidet, ist das Wegfallen des schützenden Einflusses auf die Emissionsfähigkeit. Je weniger unselbständig ein Chromophor ist, je

[1]) Nach den Untersuchungen von Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. **74**, 59 (1910), erstreckt sich das Fluoreszenzband von 408 bis 444 μμ.

[2]) Thiele u. Balhorn, B. **37**, 1469 (1904).

[3]) Schlenk und E. Meyer, B. **52**, 14 (1919).

stärker er also die Absorption verschiebt, desto eher darf man auf ein Ausbleiben der Fluoreszenz rechnen. So ist die Nitrogruppe bereits erheblich selbständiger als das Karboxyl, und in der Tat beobachtet man, daß das gelbliche Nitrobenzol nicht mehr, dagegen die farblose Benzoesäure wenigstens noch schwach fluoresziert. Sitzt der Chromophor an einer gesättigten Seitenkette, so ist seine absorptionsverschiebende Wirkung gering und nun kann, wie die Karbonsäuren der nachstehenden Tabelle[1]) zeigen, wieder stärkere Fluoreszenz auftreten.

Aromatische Karbonsäuren		Lage des Fluoreszenzbandes	Intensität
Benzoesäure	$C_6H_5 \cdot COOH$	313—392 μμ	3
Phenylessigsäure . . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$	270—318 μμ	8
Hydrozimtsäure . . .	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	267—333 μμ	13
Aethylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	267—333 μμ	17

Weniger weit als das Karboxyl verschiebt das Cyan, und das Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ fluoresziert immer noch so stark, daß man das Cyan für ein Auxochrom halten und etwa neben das Methoxyl einreihen könnte. Das Benzonitril weist fast die gleiche Fluoreszenz wie das Anisol auf; die Fluoreszenzbande liegt bei 279 bis 357 μμ und die Intensität beträgt 20[2]). Daß aber das Cyan sich dennoch völlig den Chromophoren und durchaus nicht den Auxochromen anschließt, beweisen sehr klar die Disubstitutionsprodukte. Wird der gleiche Substituent in die Parastellung nochmals eingeführt, so entsteht aus dem Anisol der Hydrochinondimethyläther, der noch ebenso intensiv fluoresziert. Aus dem Benzonitril entsteht das Terephthalnitril $C_6H_4(CN)_2$, das nicht mehr fluoresziert[3]).

Die Wirkungsweise eines Chromophors ist durch seinen verschiebenden Einfluß nur unvollständig gekennzeichnet, und erst in Gegenwart von Auxochromen enthüllt sich sein wahrer Charakter. Um in diese Verhältnisse näher einzudringen, hat Kauffmann den Begriff des Fluorogens aufgestellt. *Ein Fluorogen ist ein Chromophor, welcher imstande ist, gemeinsam mit Auxochromen Fluoreszenzfähigkeit hervorzubringen*[4]). Nach dieser Definition ist das Acetyl ein Fluorogen, dagegen nicht das Benzoyl,

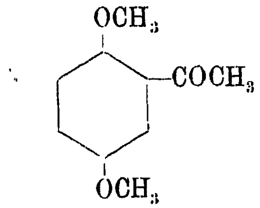
[1]) Die Zahlen sind der Arbeit von Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. **74**, 30, 43, 56 (1910). entnommen. Sie beziehen sich auf alkoholische Lösungen.

[2]) Nach Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. **74**, 39 (1910).

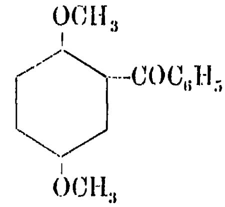
[3]) Kauffmann u. Weischedel, B. **50**, 516 (1917).

[4]) Während die in B. **38**, 790 (1905) entwickelte Definition sich nur auf die sichtbare Fluoreszenz bezieht, macht sich die oben gegebene von dieser Einschränkung frei. Inhaltlich wird dadurch kaum etwas geändert.

denn von den 2,5-Dimethoxyderivaten des Acetophenons und Benzophenons fluoresziert nur das des ersteren.



2,5-Dimethoxyacetophenon

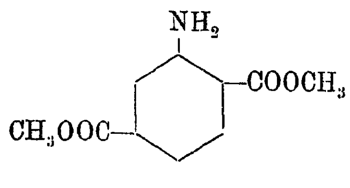


2,5-Dimethoxybenzophenon.

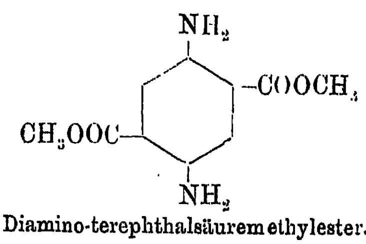
Die Fluoreszenz des 2,5-Dimethoxyacetophenons ist blau und beginnt im Ultraviolett bei 377 μμ. Sie ist intensiver als die des Hydrochinondimethyläthers, und der starke Abfall der Intensität, welcher bei der vom Acetyl bewirkten Verschiebung um über 70 μμ hätte eintreten sollen, ist durch einen besonderen Einfluß wett gemacht und überkompensiert worden. Dieser besondere Einfluß, den das Acetyl im Gegensatz zum Benzoyl auszuüben vermag, stempelt das erstere zu einem Fluorogen.

Sehr häufig anzutreffende Fluorogene sind das Karboxyl und seine Abarten. Die 2,5-Dimethoxybenzoesäure zeigt in alkoholischer Lösung eine violette Fluoreszenz, die bei 342 μμ einsetzt und im Ultraviolett äußerst intensiv ist, trotz der Verschiebung um etwa 40 μμ sehr viel intensiver als die des Hydrochinondimethyläthers[1]). Die Anthranilsäure $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ fluoresziert ebenfalls violett; ihre Bande beginnt bei 375 μμ und trotz der Verschiebung um etwa 60 μμ ist die Intensität noch immer so groß wie beim Anilin[2]).

Substanzen, die schon im Sichtbaren prächtig fluoreszieren, leiten sich von der Terephthalsäure, namentlich von deren Estern ab. Der Terephthalsäuremethylester fluoresziert nicht[3]); sowie aber Auxochrome in ihn eintreten, erwachen die fluorogenen Funktionen des Karbmethoxyls und bildet sich trotz der manchmal starken Farbvertiefung dennoch große Fluoreszenzfähigkeit aus. Der Monoaminoester, der noch fast weiß ist, fluoresziert in Lösungen blau bis violett; der Diaminoester ist intensiv



Amino-terephthalsäuremethylester

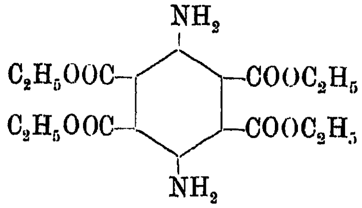


Diamino-terephthalsäuremethylester.

[1]) Kauffmann, unveröffentlicht.
[2]) Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 53 (1910).
[3]) Kauffmann u. Weissel, A. 393, 1 (1912).

orange, fluoresziert in festem Zustande prächtig orange und in Lösung je nach dem Solvens gelb bis grün.

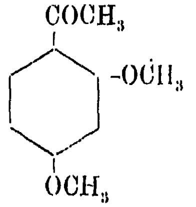
Noch effektvoller betätigt das Karbalkoxyl seine fluorogenen Funktionen im Diamino-pyromellithsäureester:

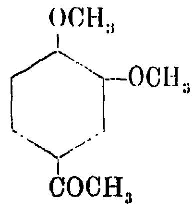


einer feuerroten Substanz, die sich z. B. in Aether rot mit starker gelbroter Fluoreszenz auflöst[1]).

In allen diesen Beispielen wird der luminophore Charakter des auxochromtragenden Benzolkerns durch das angekettete Fluorogen zu hoch gesteigerter Wirksamkeit angefacht. Aber auch dann, wenn der luminophore Charakter des Kerns bereits erloschen ist, vermag ihn das Fluorogen wieder zum Aufflammen zu bringen. Acetanilid fluoresziert nicht mehr, wohl aber Acetamino-terephthalsäuremethylester und zwar violett. Die Diacetyl- und Dibenzoylderivate des Diamino-terephthalsäureesters fluoreszieren blau.

Die Fluorogene knüpfen die Ausübung ihrer Funktionen an bestimmte Bedingungen. Sie betätigen sich je nach der Stellung der Auxochrome verschieden und können je nach den Verhältnissen sogar ganz wirkungslos werden. Kauffmann und Ott[2]) vergleichen mit dem intensiv fluoreszierenden 2,5-Dimethoxyacetophenon die isomeren 2,4- und 3,4-Derivate.





Beide Stoffe zeigen keine Fluoreszenz. Das Acetyl wirkt also nur auf den Luminophor des Hydrochinondimethyläthers als Fluorogen; die Luminophore der isomeren Aether facht es nicht oder nicht genügend an und schützt sie nicht vor dem Erlöschen. Wieder genießt sonach die gegenseitige Parastellung der Auxochrome einen Vorzug und bricht sich der Verteilungssatz Bahn.

§ 123. **Uebersicht über die wichtigsten Fluorogene.** Die fluorogene Wirksamkeit eines Chromophors hängt von seiner Konstitution ab.

---

[1]) Nef, A. **237**, 26 (1887).

[2]) Unveröffentlicht. Untersucht wurden 0,001-normale Lösungen in Alkohol.

Das Karbonyl verhält sich als Fluorogen, wenn es verkettet ist mit H, CH_3, OH, ONa, OC_2H_5 oder NH_2, dagegen nicht mehr, wenn es mit C_6H_5 oder $COOC_2H_5$ verbunden ist[1]). Um einen Gradmesser zu erlangen, geht man davon aus, daß bei vergleichbaren Substanzen dasjenige Fluorogen, das sich in der intensiver und vertiefter farbigen Verbindung vorfindet, das wirksamere ist. *Je näher bei Stoffen mit gleichem Luminophor die Fluoreszenzbande bei Rot liegt, ein desto wirksameres Fluorogen hat die Fluoreszenz zu wege gebracht*[2]). Für die systematische Untersuchung empfehlen sich nach Kauffmann als Luminophore die Benzolkerne des Anilins und des Hydrochinondimethyläthers.

Ein Fluorogen, das häufig angetroffen wird, ist der Rest SO_3H. Die Fluoreszenz zahlreicher Sulfosäuren und auch von deren Salzen ist darauf zurückzuführen; doch ist die Wirksamkeit nur gering, denn die Fluoreszenzbande des Luminophors wird verhältnismäßig wenig verschoben. Ein schönes Beispiel ist das Kaliumsalz der Hydrochinondisulfosäure[3]), in dem die ultraviolette Fluoreszenz des Hydrochinons eben so weit verschoben ist, daß die Substanz schwach violett fluoresziert; auf Zusatz von Kalilauge entsteht das starke Auxochrom OK und nun fluoresziert die Substanz, deren Luminophor jetzt der Benzolkern des Kaliumsalzes des Hydrochinons ist, strahlend blau.

Ein Chromophor, der fast gar keine fluorogenen Eigenschaften entfaltet, ist die Nitrogruppe. Die meisten Nitrokörper fluoreszieren nicht. Lösungen des o-Nitranilins und des Nitrohydrochinondimethyläthers zeigen keine Fluoreszenz. Daß aber die Nitrogruppe nicht ganz aus der Reihe der Fluorogene zu streichen ist, beweist das m-Nitrodimethylanilin, das in den sog. indifferenten Lösungsmitteln, also da, wo die Farbe mehr zurücktritt gelb bis grün fluoresziert[4])[5]). Ein Chromophor, der nach den bisherigen Erfahrungen keine fluorogenen Eigenschaften besitzt, ist die Azogruppe.

Der Nitrogruppe lassen sich andere Chromophore gegenüberstellen, die in der Farbgebung ihr gleichkommen, in der Fluoreszenzbegünstigung sie aber weit überflügeln. Der Nitro-hydrochinondimethyläther ist zitronengelb; die 2,5-Dimethoxyderivate des Benzalmalonitrils und des α-Cyanzimtsäureesters sind orangegelb. Im Gegensatz zu ersterem liefern die beiden letzteren, obwohl sie sogar

---

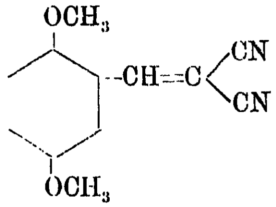
[1]) Kauffmann u. Grombach, A. **344**, 30 (1905). — Kauffmann, B. **40**, 846 (1907).

[2]) Kauffmann, B. **40**, 2342 (1907).

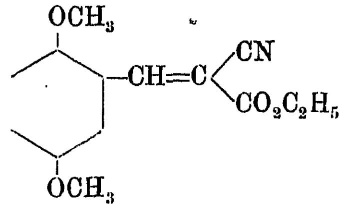
[3]) Kauffmann, B. **40**, 838 (1907).

[4]) Kauffmann, B. **41**, 4410 (1908).

[5]) Intensiv fluoreszierende Nitrokörper komplizierterer Zusammensetzung hat Ley beschrieben. B. **34**, 2628 (1901); **41**, 1638 (1908).



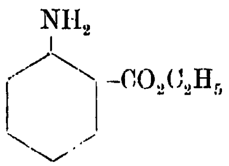
2,5-Dimethoxy-benzalmalonitril



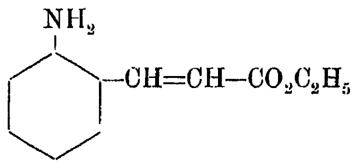
2,5-Dimethoxy-α-cyanzimtsäureester

etwas vertiefter farbig sind, intensiv fluoreszierende Lösungen; die Fluoreszenzfarbe bewegt sich je nach der Natur des Lösungsmittels zwischen blau und gelb[1]). Die zusammengesetzte Chromophore $CH:C(CN)_2$ und $CH:C(CN)(CO_2C_2H_5)$ sind somit sehr gute Fluorogene.

Diese Substanzen sind zugleich Belege dafür, daß durch Aethylenbindungen die fluorogenen Eigenschaften der Chromophore gestärkt werden. Man kann dies schon an einfacheren Stoffen in voller Deutlichkeit erkennen. Die alkoholischen Lösungen des Anthranilsäureesters fluoreszieren violett,



Anthranilsäureester



o-Aminozimtsäureester

die des o-Aminozimtsäureesters intensiv grün. Der von der Acrylsäure abstammende Rest $CH:CH\cdot CO_2C_2H_5$ ist also ein viel stärkeres Fluorogen als das Karbäthoxyl. Er wirkt in gleichem Sinne am Hydrochinondimethyläther, wo die Einschaltung der Aethylenbindung die mäßig violette, hauptsächlich im Ultraviolett gelegene Fluoreszenz in eine intensive himmelblaue umwandelt[2]).

Die Aethylenbindung entfaltet schon für sich allein fluorogene Eigenschaften, an denen neue wichtige Tatsachen hervortreten. Die Aethylenbindung bildet gewissermaßen eine Brücke zwischen den Auxochromen und Chromophoren und neigt je nach den angekettoten übrigen Gruppen bald mehr nach der einen, bald mehr nach der anderen Seite. Im Styrol $C_6H_5\cdot CH:CH_2$, wo sie die bei 267—333 μμ gelegene Fluoreszenz des Aethylbenzols nach 292—365 μμ verschiebt[3]), verhält sie sich auxochromähnlich und schützt die Fluoreszenzfähigkeit. Wie Kauffmann[4]) nachwies, besteht die Auxochromähnlichkeit auch dann noch, wenn ihr ein Phenyl angekettet und sie in das Styryl $CH:CH\cdot C_6H_5$ übergeführt wird.

---

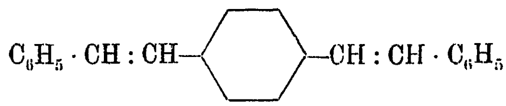
[1]) Kauffmann, B. **49**, 1825 (1916).

[2]) Kauffmann, B. **41**, 4401 (1908).

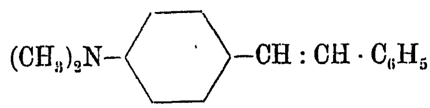
[3]) Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. **74**, 30 (1910).

[4]) B. **50**, 515 (1917).

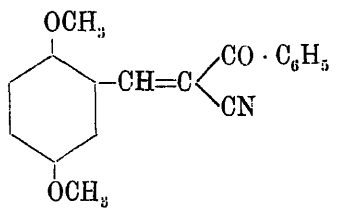
Dem Verteilungssatz der Auxochrome entsprechend fluoresziert das p-Distyrylbenzol:



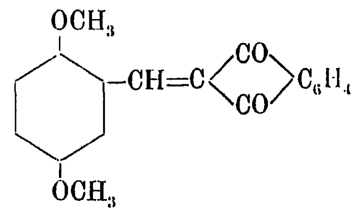
intensiv und zwar blauviolett. Man kann, wenn man will, das Styryl auch als Fluorogen auffassen, denn das p-Dimethylaminostilben:



fluoresziert ebenfalls intensiv blauviolett. Werden der Aethylenbindung Säureradikale angekettet, dann erlahmt ihr auxochromähnlicher und erstarkt ihr chromophorer Charakter. Die so entstehenden Chromophore sind Fluorogene, wie z. B. die 2,5-Dimethoxyderivate des α-Benzoylzimtsäurenitrils und des Benzalindandions beweisen:



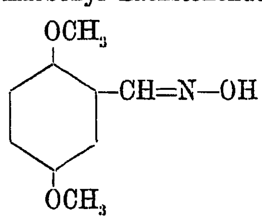
2,5-Dimethoxy-α-benzoylzimtsäurenitril



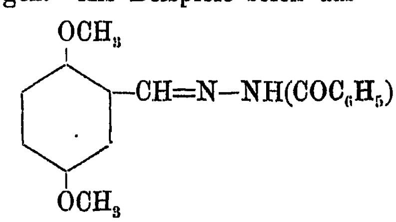
2,5-Dimethoxy-benzalindandion

Die erste dieser beiden Substanzen bildet gelbe Kristalle, die prächtig gelbgrün und deren Lösungen grünblau bis gelb fluoreszieren. Die zweite kristallisiert in orangeroten Nadeln mit ziegelroter Fluoreszenz und löst sich grün bis gelb fluoreszierend[1]).

Ein Fluorogen, das wie das Karbonyl gegen konstitutive Eingriffe sehr empfindlich ist, treffen wir im Karbimchromophor an. An seinem Stickstoffatom verkettet mit Hydroxyl oder substituierten Aminogruppen betätigt er sich in Oximen und Hydrazonen als unzweifelhaftes, aber dem Karbonyl nachstehendes Fluorogen. Als Beispiele seien das



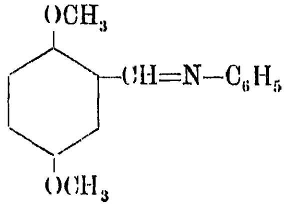
2,5-Dimethoxybenzaldoxim



2,5-Dimethoxybenzal-benzoylhydrazon

[1]) Kauffmann, B. 41, 4400 (1908). — Kauffmann u. Jeutter, B. 49, 1336 (1916). Die Angaben über den festen Zustand beziehen sich auf Beobachtungen hinter der Blauscheibe.

Oxim und das Benzoylhydrazon des 2,5-Dimethoxybenzaldehyds angeführt, die in Alkohol violett fluoreszieren, während der Aldehyd dies intensiver mit blauer Farbe tut[1]). Haftet am Stickstoff Phenyl, dann erlischt der fluorogene Charakter. Das 2,5-Dimethoxybenzal-anilin:

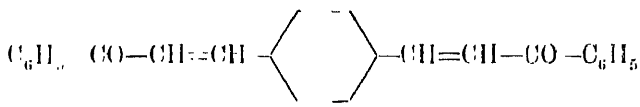


ist schwach gelb und ohne Fluoreszenz. Die Substanz neigt zur Halochromie; sie verbindet sich leicht mit konzentrierten Mineralsäuren und bildet intensiv gelbe Salze, die im Gegensatz zu ihr sich durch eine prächtige gelbe Fluoreszenz auszeichnen[2]). Durch den Akt der Salzbildung wird also der fluorogene Charakter der Karbimgruppe ganz gewaltig gesteigert.

Auch sonst ist die Halochromie öfters von auffälligen Fluoreszenzentwicklungen begleitet. So fluoresziert gelöst in konzentrierter Schwefelsäure das Dibenzalaceton:

$$C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_5$$

mäßig und das Terephthalal-diacetophenon:



intensiv gelbgrün. Die Addition der Säure hat hier nicht nur den Chromophor, sondern gleichzeitig auch den auxochromähnlichen Charakter der Aethylenbindung verstärkt.

§ 124. **Die Fluoreszenz mehrkerniger Verbindungen.** Anellierung mehrerer Benzolkerne verschiebt die Emission nach längeren Wellen und verleiht der Fluoreszenz, die meist violett und blau ist, Sichtbarkeit. Die Fluoreszenzspektren nehmen eine sehr komplizierte Gestalt an, Dickson[3]) stellt beim Naphthalin 14, beim Anthracen 5 und beim Phenanthren 17 Banden fest.

Einführung von Auxochromen verschiebt die Emission noch weiter und bringt die Banden häufig zum Verschmelzen. Das Naphthalin, dessen Fluoreszenz noch im Ultraviolett liegt, verwandelt sich durch den Eintritt einer Aminogruppe in die intensiv blauviolett fluoreszierenden Naphthylamine. Salzbildung schaltet den Einfluß der Aminogruppe wieder

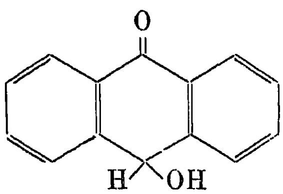
[1]) Kauffmann, Ott und E. Meyer, unveröffentlicht.

[2]) Kauffmann u. Burr, B. 40, 2358 (1907).

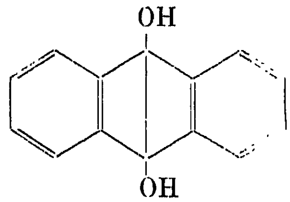
[3]) Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 10, 166 (1912).

aus. Ley und Gräfe[1]) zeigten am α-Naphthylamin, daß dessen Fluoreszenzbande auf Zusatz von Salzsäure nicht bloß verschwindet, sondern daß zugleich auch die Banden des Naphthalins selbst zum Vorschein kommen.

Der stark verschiebende Einfluß der Anellierung besteht nur dann, wenn jeder der Ringe tatsächlich ein Benzolkern ist. Leitet einer derselben sich von einem hydrierten Benzol ab, so bleibt, wie das Dihydroanthracen beweist, das im Gegensatz zum Anthracen im Sichtbaren nicht mehr fluoresziert[2]), der Einfluß aus. Sehr drastisch macht sich dies auch bei dem von Kurt H. Meyer studierten Oxanthron bemerkbar, das



Oxanthron



Anthrahydrochinon

farblos und nicht fluoreszierend[3]), und dessen mittlerer Ring kein Benzolkern ist. Das ihm isomere Anthrahydrochinon, das aus ihm leicht durch Umlagerung entsteht und sich wie das Anthracen selbst aus drei Benzolkernen aufbaut, ist braun und löst sich in Alkohol gelb mit starker grüner Fluoreszenz.

Nimmt an Stelle eines Benzolkerns ein anderer entsprechender sechsgliedriger Ring an der Anellierung teil, so können gleichfalls fluoreszierende Substanzen entstehen. Sehr brauchbar erweist sich der Pyridinring. Das Pyridin selbst besitzt noch kein Fluoreszenzvermögen und gewinnt solches erst durch den Eintritt von Auxochromen[4]). Anellierung von Benzolkernen erzeugt Verbindungen, die alle und zwar je nach den Umständen im Ultraviolett oder im Sichtbaren fluoreszieren. Welche von den Ringen oder ob sie alle sich dabei als Luminophor betätigen, kann vorläufig nicht angegeben werden; möglicherweise bilden sie zusammen eine neue luminophore Einheit. Einführung von Auxochromen verschiebt wie sonst die Emission nach längeren Wellen, und so leiten sich vom Chinolin, das noch im Ultraviolett fluoresziert, zahlreiche Derivate ab, deren Fluoreszenz im Sichtbaren liegt. Salzbildung am Stickstoff des Pyridinrings verschiebt meistens die Emission ebenfalls nach längeren Wellen; während die Fluoreszenz z. B. des Akridins violett ist, ist die seiner Salze grün.

---

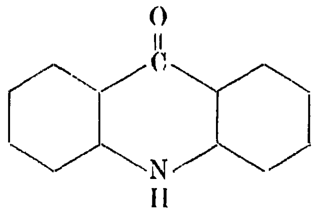
[1]) Zeitschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8, 294 (1910).

[2]) Clemmensen, B. **47**, 684 (1914).

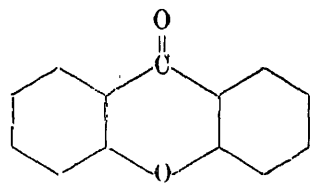
[3]) A. **379**, 63 (1911). Wenigstens nicht im Sichtbaren.

[4]) Ley u. v. Engelhardt, Ph. Ch. **74**, 59 (1910). — H. Meyer u. Staffen M. **34**, 517 (1912).

Abänderung des Pyridinrings in das **Pyridonskelett** unterbindet den Einfluß der Anellierung nicht. Wie das Akridin fluoresziert auch das Akridon violett. Höchst wahrscheinlich scheidet aber hier der mittlere Ring als Luminophor aus und wirkt das Pyridonskelett hauptsächlich durch seine auxochrome Iminogruppe. Dafür spricht, daß das Xanthon,



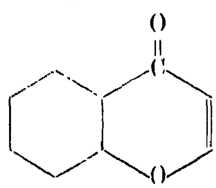
Akridon



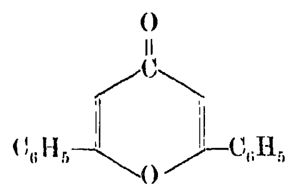
Xanthon

in welchem an der Stelle der Iminogruppe ein auxochromes Sauerstoffatom sitzt, sich ähnlich verhält. Gemäß der geringeren auxochromen Wirksamkeit des Aethersauerstoffs reicht die Fluoreszenzbande des Xanthons nicht so weit ins Sichtbare herein und entwickelt sich erst im angrenzenden Ultraviolett[1]).

Das Xanthon und viel andere Abkömmlinge des **Pyrons** fluoreszieren im Sichtbaren und sehr schön, wenn sie in konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst werden. Das Xanthon fluoresziert auf diese Weise intensiv hellblau und das einfacher gebaute Chromon violettblau[2]). Die Erscheinung beruht auf Halochromie. Die Säure lagert den Pyronring in einen anderen um, die Luminophore der Verbindungen bleiben jedoch die Benzolkerne.



Chromon



2,6-Diphenylpyron

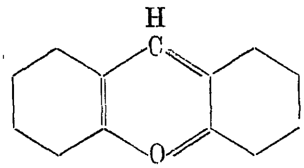
Diese Auffassung wird durch das 2,6-Diphenylpyron bekräftigt, bei dem die Säure eine prachtvoll blaue Fluoreszenz hervorruft, die offenbar denselben Ursprung hat wie die gelbgrüne bei der Halochromie des Dibenzalacetons. Das Zurückweichen der Emission nach kürzeren Wellen hängt mit der Farbaufhellung zusammen, die wie auch in anderen Fällen den Ringschluß durch ein Sauerstoffatom begleitet.

Um Halochromieerscheinungen handelt es sich auch bei den **Pyryliumsalzen**. Xanthydrol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure zu einem stark grün fluoreszierenden Xanthyliumsalz[3]), und ähnlich verhalten sich

[1]) J. **Stark** u. R. **Meyer**, Phys. Zeitschr. 8, 250 (1907).

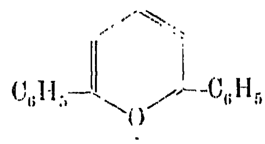
[2]) v. **Kostanecki** u. **Heywang**, B. 35, 2887 (1902).

[3]) R. **Meyer** u. **Saul**, B. 26, 1277 (1893).



Ac

Xanthyliumsalz

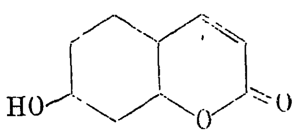


Ac

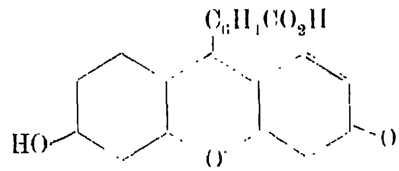
2,6-Diphenylpyryliumsalz

seine Derivate. Die 2,6-Diphenylpyryliumsalze fluoreszieren intensiv blau[1]). Der sauerstoffhaltige Ring entspricht einem Pyridinkern; ob er als Luminophor funktioniert, ist eine offene Frage.

Eigentümtliche Verhältnisse herrschen in solchen mehrkernigen Verbindungen, die mehrere Auxochrome enthalten, von denen aber eines zugleich Glied eines Ringes ist. Sie sind nur dann zu intensiver Fluoreszenz befähigt, wenn die äußeren Auxochrome in *Metastellung* zum Ringauxochrom stehen. Die Fluoreszenz der Stellungsisomeren oder auxochromreicheren Verbindungen kann wohl bei längeren Wellen liegen, sie ist jedoch viel schwächer und tritt häufig überhaupt gar nicht auf. Typische Beispiele sind die Cumarine und die Phthaleine. Von den ersteren



Umbelliferon



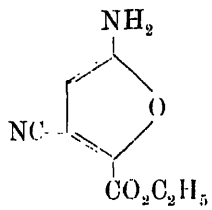
Fluoreszein

sei das Umbelliferon, das in Alkali prächtig blau, und von den letzteren das Fluoreszein, das in Alkali intensiv grün fluoresziert, zitiert. Der Verteilungssatz der Auxochrome scheint hier auf den ersten Augenblick zur Ungültigkeit verurteilt; die Sachlage nimmt aber sofort eine andere Wendung, wenn man berücksichtigt, daß in Parastellung zum äußeren Auxochrom eine auxochromähnliche Aethylenbindung sitzt. Den genannten Substanzen reihen sich die Rhodamine, Pyronine, Safranine und eine Menge andere Farbstoffe an; sie alle legen Zeugnis von einem besonderen, strukturchemisch nicht mehr ausdrückbaren Einfluß des Ringauxochroms ab.

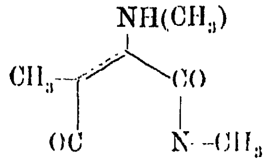
Am Aufbau fluoreszierender Verbindungen können sich auch fünfgliedrige Ringe beteiligen. Nach unserer derzeitigen Erfahrung scheint es, als ob solche Ringe für sich allein noch wenig zur Fluoreszenz neigen. Einige von ihnen erlangen die Fähigkeit dazu durch Einführung von Substituenten. Im Amino-cyan-furankarbonsäureester, der in Alkohol blauviolett fluoresziert[2]), betätigt sich der Furanring und im Methylamino-

[1]) Dilthey, B. 50, 1008 (1917). Daselbst weitere Beispiele. Der Einfachheit halber ist der Pyryliumkern nach der Kekuléschen Benzolformel angeschrieben.

[2]) Dieckmann, B. 44, 983 (1911). — Wislicenus, B. 41, 3759 (1908).

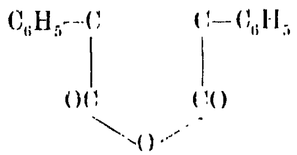


Amino-cyan-furankarbonsäureester

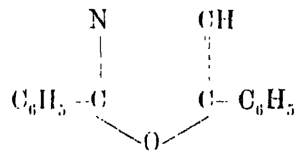


Methylamino-citraconsäuremethylimid

citraconsäuremethylimid, das, wie Ley und Fischer[1]) beobachteten, in Lösungen gelb bis blaugrün fluoresziert, ein modifizierter Pyrrolring als Luminophor. Treten aromatische Radikale als Substituenten ein, dann ist die Fluoreszenz viel häufiger, meistens wohl aber auf die Benzolkerne zurückzuführen. Substanzen dieser Art sind das Diphenylmaleinsäureanhydrid, das in fester Form stark blau[2]) und in Lösungen grün bis blauviolett[1]) fluoresziert, und das 2,5-Diphenyloxazol, das violettblau fluores-



Diphenylmaleinsäureanhydrid



2,5-Diphenyloxazol

zierende Lösungen liefert[3]). Durch eine ganz hervorragende Fluoreszenz sind nach den Untersuchungen von Straus[4]) die aromatischen Derivate des Pyrazolins ausgezeichnet.

Daß Verbindungen, in denen der Pyrrol- oder Furanring Benzolkernen anelliert ist, fluoreszieren, bedarf keiner besonderen Erwähnung; der Luminophor ist in der Regel der aromatische Kern. Ist der Ring des Imidazols, Oxazols oder Thiazols einem Benzolkern anelliert, dann ist zur Erzielung einer sichtbaren Fluoreszenz noch die Einführung von Auxochromen erforderlich.

[1]) B. **46**, 327 (1913).

[2]) Drugman, Zeitschr. f. Kristallogr. **50**, 576 (1912).

[3]) Robinson, Soc. **95**, 2167 (1909). — Foulds u. Robinson, Soc. **103**, 1768 (1913).

[4]) B. **51**, 1457 (1918).

Die elektrischen Eigenschaften.

§ 125. **Das elektrische Verhalten organischer Verbindungen.** Die ersten Verschiedenheiten in den elektrischen Eigenschaften der Stoffe äußern sich in der Leitfähigkeit. Keine organische Verbindung besitzt metallisches Leitvermögen. Ihre Leitfähigkeit ist überhaupt nur sehr gering, und die meisten sind Isolatoren. Größere Leitfähigkeit, die aber elektrolytisch ist, tritt bei Lösungen von Säuren, Basen und Salzen auf. Sie richtet sich nach der Natur des Lösungsmittels, sowie nach der Konstitution und Konzentration des gelösten Stoffes, und sowohl dieser als auch das Lösungsmittel können organischer Zusammensetzung sein.

Wird für die meisten organischen Verbindungen, weil sie Isolatoren sind, die Frage nach dem Leitvermögen bedeutungslos, so sind für sie die anderen Eigenschaften, mit welchen ein zwischen geladenen Körpern befindliches Medium antwortet, umso wichtiger. Mit der Feststellung der Tatsache, daß ein solches als Dielektrikum bezeichnetes Medium isoliert, ist dasselbe noch lange nicht erschöpfend charakterisiert, und daß ihm spezifische Wirksamkeiten innewohnen, erkennt man leicht daran, daß die bloße Auswechselung gegen ein anderes sofort die elektrischen Verhältnisse ändert. Es ändert sich die Größe der Anziehungs- und Abstoßungskräfte der geladenen Körper, und es ändert sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektrischen Energie. Dieser letztere Umstand hat zur Folge, daß eine elektrische Schwingung in von einander verschiedenen Medien sich ungleich schnell fortpflanzt und ungleiche Wellenlängen annimmt. Die physikalische Größe, die diese Einflüsse zahlenmäßig festlegt, ist die Dielektrizitätskonstante, welche von der chemischen Zusammensetzung des Dielektrikums in hohem Grade abhängt und bedeutungsvolle Einblicke in die elektrische Natur der Verwandtschaftskräfte verheißt.

Die dielektrischen Eigenschaften schließen eine Leitfähigkeit keineswegs aus, und auch Leiter haben eine Dielektrizitätskonstante, nur versagen eben infolge der Leitfähigkeit die angewandten Meßmethoden mehr oder weniger. Elektrische Schwingungen werden von leitenden Stoffen absorbiert und können nur dann, wenn es sich um schlechtere Leiter, um

Halbleiter handelt, auf ihrem Wege im Medium einigermaßen verfolgt werden. Eine Absorption elektrischer Schwingungen kommt in vielen Substanzen, auch ohne daß sie Leitvermögen besitzen, zustande und stellt dann eine besondere elektrische Eigenschaft dar. Diese Art von Absorption, die man als anomale Absorption bezeichnet, wird außer von der Schwingungszahl der einfallenden elektrischen Oszillationen von den feineren Einzelheiten der chemischen Konstitution bestimmt.

Substanzen, die sich in einem elektrischen Kraftfeld befinden, sind in einen Zwangszustand versetzt, den sie bei optischer Untersuchung verraten. Isotrope Medien nehmen das Verhalten optisch einachsiger Kristalle an und werden doppelbrechend. Die Achse verläuft in Richtung der Kraftlinien, so daß im homogenen Kraftfeld Flüssigkeiten, und diese kommen vorwiegend in Betracht, ebene Kristallplatten optisch nachahmen. Diese elektrische Doppelbrechung ist erst in neuerer Zeit eingehender untersucht worden und hat sich als konstitutiv hoch empfindlich erwiesen.

Die Leitfähigkeit.

§ 126. **Die Konstante der elektrolytischen Dissoziation.** Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird durch den in Ohm gemessenen Widerstand w eines Flüssigkeitswürfels von 1 cm Kantenlänge gekennzeichnet und als spezifisches Leitvermögen $\varkappa$ durch die Gleichung:

$$\varkappa = \frac{1}{w}$$

definiert. $\varkappa$ hat die Maßeinheit cm^{-1} Ohm^{-1}. Durch Division mit der Konzentration η, welche Grammäquivalente pro Kubikzentimeter bedeutet, erhält man daraus das äquivalente Leitvermögen Λ:

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}.$$

Die Leitfähigkeit beruht auf der Spaltung des gelösten Stoffes in Ionen, und besser noch als das äquivalente Leitvermögen eignet sich die Dissoziationskonstante zu Vergleichen. Bei binären Elektrolyten ergibt sich nach der Theorie von Arrhenius der Dissoziationsgrad γ aus den äquivalenten Leitvermögen der betreffenden und der unendlich stark verdünnten Lösung zu:

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty},$$

und damit ist es möglich, dem Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Dissoziationskonstanten k der Ostwaldschen Formel:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)V} = k$$

Ausdruck zu verleihen. V bedeutet das Volumen, in dem 1 Grammäquivalent des Elektrolyten gelöst ist. Durch Einsetzen des Wertes von γ gelangt man zu der Beziehung:

$$\frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)\,V} = k,$$

welche sich für Elektrolyte mit nicht zu starker Dissoziation gut bewährt.

Diese Formel gilt zunächst lediglich für wässerige Lösungen, und alle nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich, wofern nichts anderes gesagt ist, nur auf solche und auf die Temperatur von 25°. Der Berechnung von k legen die meisten organischen Säuren und Basen, weil sie schwache Elektrolyte sind, keine Schwierigkeiten in den Weg; allerdings bleibt aus dem gleichen Grunde sogar bei sehr starker Verdünnung ihre Dissoziation stets unvollständig und erreicht ihr Leitvermögen noch lange nicht den Grenzwert Λ_∞, der aber indirekt aus der Leitfähigkeit von Salzen abgeleitet werden kann [1]).

Bei extrem schwachen Säuren und Basen, deren Dissoziationskonstante kleiner als 10^{-8} ist, wird das Leitvermögen zu gering, als daß man mit seiner Hilfe die Konstante bestimmen könnte. Sie ist dennoch der Ermittlung zugänglich, nur ist sie nunmehr aus chemischen Verhältnissen, nämlich aus der Hydrolyse von Salzen, etwa von Natriumsalzen oder von Chloriden zu erschließen [2]).

Die Wichtigkeit der Dissoziationskonstanten liegt weit mehr auf rein chemischem als auf elektrischem Gebiet, denn sie charakterisieren die Stärke der Säuren und Basen. Wie Ostwald [3]) fand, macht sich bei den Säuren der Einfluß der Konstitution in Form von Faktoren geltend, mit denen die Konstante zu multiplizieren ist. Wenn eine als Stammsubstanz gewählte Säure die Konstante k und eine andere durch Substitution daraus entstehende den Wert k' liefert, so besteht annäherungsweise die Beziehung:

$$k' = k\,a\,b\ldots,$$

worin a, b usw. die von der Natur und Stellung der einzelnen Substituenten abhängigen Faktoren sind.

Eine etwas andere Formulierung hat Derick [4]) vorgeschlagen. Nach ihm wäre zu setzen:

$$\frac{\log k}{\log k'} - 1 = A + B + \ldots..,$$

wo nun die Größen A, B usw. die Einflüsse des Substituenten ausdrücken.

---

[1]) Ostwald, Ph. Ch. **2**, 840 (1888). — Bredig, Ph. Ch. **13**, 198 (1894). — Lorenz, Z. a. Ch. **108**, 81, 191 (1919).

[2]) Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Bd. **14** (1908). (Stuttgart, Enke).

[3]) Ph. Ch. **3**, 170 (1889).

[4]) Am. soc. **33**, 1152, 1167 (1911); **34**, 74 (1912).

Falls nur ein einziger Substituent vorhanden ist, folgt aus dem Vergleich beider Ansätze:

$$A = \frac{-\log a}{\log a + \log k}.$$

Man kann hiernach A aus a berechnen, und daher leisten, solange k den gleichen Wert hat, also die Stammsubstanz ein und dieselbe bleibt, beide Ansätze gleich viel. Sowie man aber die Stammsubstanz wechselt, unterliegt A einer Aenderung, von welcher a nicht betroffen wird. Die beiden Ansätze leisten jetzt nicht mehr dasselbe und erst recht nicht mehr, wenn es sich um mehrere Substituenten handelt. Nach Wegscheider[1]) stellt die Dericksche Fassung die Beobachtungen nicht besser dar als die Ostwaldsche Faktorenregel, und da sie verwickelter und theoretisch weniger begründet ist, liegt kein Anlaß vor, von letzterer abzugehen.

§ 127. **Die Ionenbeweglichkeit.** Nach der Theorie von Kohlrausch[2]) bedeutet der Grenzwert Λ_∞ die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Anions und Kations. Diese Geschwindigkeiten lassen sich mit Hilfe der Ueberführungszahlen berechnen und sind ein Maß der Ionenbeweglichkeit. Die ersten Betrachtungen über die Beweglichkeit organischer Ionen wurden von Ostwald[3]) angestellt und Bredig[4]) dehnte sie über ein größeres Tatsachenmaterial aus. Die im Folgenden mit dem Buchstaben a überschriebenen Zahlen sind die Wanderungsgeschwindigkeit der betreffenden Ionen in wässeriger Lösung bei 25° und aus der Leitfähigkeit eines Salzes berechnet.

Anionen der[5])	a	Δ	Kationen[4])	a	Δ
Ameisensäure	51,1		Ammonium	70,4	
Essigsäure	38,6	12,8	Methylammonium	57,6	12,8
Propionsäure	34,7	3,9	Aethylammonium	46,8	10,8
Buttersäure	31,0	3,7	Propylammonium	40,1	6,7
Valeriansäure	29,1	1,9	Butylammonium	36,4	3,7
Capronsäure	27,6	1,5	Isoamylammonium	33,9	2,5
Oenanthsäure	27,0	0,6			
Caprylsäure	26,0				
Pelargonsäure	26,0				

[1]) Z. El. Ch. **18**, 277 (1912).
[2]) W. **6**, 1 (1879); **26**, 213 (1885).
[3]) Ph. Ch. **1**, 97 (1887); **2**, 840 (1888).
[4]) Ph. Ch. **13**, 242 (1894).
[5]) Nach Franke, Ph. Ch. **16**, 480 (1895).

In homologen Reihen nimmt die Ionenbeweglichkeit mit steigender Kohlenstoffzahl stets ab, jedoch nicht um den gleichen, sondern um einen immer kleiner werdenden Betrag.

Isomere Ionen wandern gleich schnell. Ortsisomerie, Kernisomerie, Kettenisomerie und geometrische Isomerie sind ohne Einfluß. Die nachstehende Tabelle führt als Beispiele verschiedenartige einwertige Ionen vor.

Anionen[1])	a	Kationen[2])	a
Buttersäure[3])	31,0	Propylammonium	40,1
Isobuttersäure[3])	31,3	Isopropylammonium	40,0
Valeriansäure[3])	29,1	Methyläthylkarbinammonium	36,2
Isovaleriansäure[3])	28,6	Isobutylammonium	36,3
Zimtsäure	27,3	Trimethylkarbinammonium	36,6
Atropasäure	27,1		
o-Toluylsäure	29,9	o-Toluidin	33,5
m-Toluylsäure	30,0	m-Toluidin	32,8
p-Toluylsäure	29,6	p-Toluidin	33,0
α-Toluylsäure	29,8	Benzylammonium	34,2
Anissäure	28,6	Dimethylpyridin	36,6
Phenylglykolsäure	28,0	Aethylpyridin	36,8
Mandelsäure	28,3	Chinolin	35,1
α-Chlorisocrotonsäure	31,9	Isochinolin	35,2
β-Chlorisocrotonsäure	31,7	Chinolinmethylium	36,5
β-Chlorcrotonsäure	31,9	Isochinolinmethylium	36,6

Die mehrwertigen Ionen verhalten sich ebenso, und auch deren Sperrigkeit, d. h. die Entfernung der Ladungen voneinander, sowie die Verzweigung der dazwischenliegenden Kohlenstoffketten übt keinen erkennbaren Einfluß aus.

Von den verschiedenen Arten der Isomerie scheint, wenigstens bei Basen, der Metamerie eine besondere Rolle beschieden zu sein. Nach Bredig wandern die Kationen der quartären Ammoniumbasen am

[1]) Ph. Ch. **1**, 97 (1887); **2**, 840 (1888).
[2]) Ph. Ch. **13**, 242 (1894).
[3]) Nach Franke, Ph. Ch. **16**, 480 (1895).

schnellsten; dann folgen die der tertiären und der sekundären und zuletzt die der primären Basen. Einige Beispiele sind:

Aliphatische Kationen	a	Zyklische Kationen	a
Trimethylammonium	47,0	Pyridinmethylium	44,3
Propylammonium	40,1	Pikolin	39,1
Tetramethylammonium	43,6	Anilin	35,9
Diäthylammonium	36,1	Pikolinäthylium	35,1
Trimethyläthylammonium	40,4	Dimethylanilin	33,8
Methyldiäthylammonium	35,8	Aethylanilin	30,5
Isoamylammonium	33,9	Xylidin	30,0
Tetraäthylammonium	32,2	Trimethylphenylammonium	34,3
Diisobutylammonium	26,9	Methyläthylanilin	30,4
		Pseudokumidin	29,2

Die zusammensetzenden Elemente äußern, wie Ostwald an Säuren beobachtete, *einen Einfluß, der nur bei den einfacheren Ionen deutlich ist*, und fast allein von der Zahl der Atome im Anion abhängt, sobald diese Anzahl mehr als etwa 12 beträgt. Je größer die Anzahl wird, desto geringer fallen die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit aus. So besteht wohl noch ein starker Einfluß des Chloratoms bei der Essigsäure; bei der Milchsäure ist er aber schon erheblich kleiner und bei der Crotonsäure ist er fast verschwunden. Die Wirkung ist eine Verlangsamung, die auch bei anderen Substituenten sich einstellt, zumal wenn diese selbst von zusammengesetzter Natur sind.

Einfluß von Chlor-atomen	a	Einfluß anderer Substituenten	a
Essigsäure	43,1	Essigsäure	43,1
Monochloressigsäure	42,0	Glykolsäure	42,3
Dichloressigsäure	40,1	Propionsäure	39,0
Trichloressigsäure	37,5	Milchsäure	37,6
Milchsäure	37,6	Benzoesäure	35,7
Trichlormilchsäure	33,1	Nitrobenzoesäure	34,8
Crotonsäure	36,8	Aminobenzoesäure	34,6
Chlorcrotonsäure	36,5		

Bredig[1]) hat gezeigt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Atomzahl asymptotisch einem Minimum zustrebt, und daß dieser Grenzwert für das Minimum bei einwertigen Anionen und Kationen ziemlich der gleiche bei 17 bis 20 Einheiten zu sein scheint und bei einer Anzahl von 50 bis 60 Atomen nahezu erreicht wird. Auch das Minimum für die mehrwertigen Ionen dürfte sich von dem Werte 20 nicht weit entfernen.

Die beiden die Ionen zu einem Anion oder einem Kation stempelnden Reste CO_2' und $NH_3^{\cdot}$ rufen, auch abgesehen von der entgegengesetzten Bewegungsrichtung, sehr ungleiche Geschwindigkeiten hervor. Der Rest NH_3, obwohl er ein Atom mehr enthält, erteilt dem Ion eine bedeutend größere Beweglichkeit als der Rest CO_2'. Dieser Unterschied tritt bei ein- und bei zweiwertigem Ion auf und geht mit steigendem Molekulargewicht allmählich zurück.

Ionen mit $\cdot CO_2'$		a	Ionen mit $\cdot NH_3^{\cdot}$		a	Unterschied
Ameisensäure	$H \cdot CO_2'$	51,4	Ammoniak . .	$H \cdot NH_3^{\cdot}$	70,4	+ 19,0
Essigsäure .	$CH_3 \cdot CO_2'$	38,6	Methylamin . .	$CH_3 \cdot NH_3^{\cdot}$	57,6	+ 19,0
Propionsäure .	$C_2H_5 \cdot CO_2'$	34,7	Aethylamin . .	$C_2H_5 \cdot NH_3^{\cdot}$	46,8	+ 12,1
Buttersäure .	$C_3H_7 \cdot CO_2'$	31,0	Propylamin . .	$C_3H_7 \cdot NH_3^{\cdot}$	40,1	+ 9,1
Valeriansäure	$C_4H_9 \cdot CO_2'$	29,1	Butylamin . .	$C_4H_9 \cdot NH_3^{\cdot}$	36,3	+ 7,2
Capronsäure .	$C_5H_{11} \cdot CO_2'$	27,6	Amylamin . .	$C_5H_{11} \cdot NH_3^{\cdot}$	33,9	+ 6,3
Bernsteinsäure	$\frac{1}{2} C_2H_4(CO_2)_2''$	56 2	Aethylendiamin	$\frac{1}{2} C_2H_4(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	75,9	+ 19,7
Glutarsäure .	$\frac{1}{2} C_3H_6(CO_2)_2''$	52.5	Trimethylendiamin. . .	$\frac{1}{2} C_3H_6(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	70,6	+ 18,1
Adipinsäure .	$\frac{1}{2} C_4H_8(CO_2)_2''$	49,6	Tetramethylendiamin. . .	$\frac{1}{2} C_4H_8(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	65,4	+ 15,8
Pimelinsäure .	$\frac{1}{2} C_5H_{10}(CO_2)_2''$	48,0	Pentamethylendiamin. . .	$\frac{1}{2} C_5H_{10}(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	61,4	+ 13,4

Umwandlung von CH_3 in CO_2H		a
Essigsäure . .	$CH_3 \cdot CO_2'$	38,6
Oxalsäure . .	$(CO_2H)CO_2'$	44
Propionsäure .	$CH_3 \cdot CH_2CO_2'$	34,3
Malonsäure . .	$(CO_2H) \cdot CH_2CO_2'$	38

Ersatz von CO_2H durch SO_3H		a
Malonsäure	$CH_2(CO_2)_2''$	62,2
Methylendisulfonsäure	$CH_2(SO_3)_2''$	71,1
Benzoesäure . . .	$C_6H_5CO_2'$,	31,2
Benzolsulfosäure . .	$C_6H_5SO_3'$	34,3

[1]) Ph. Ch. 13, 267 (1894).

Die einwertigen Anionen zweibasischer Säuren wandern schneller als die Anionen der entsprechenden einbasischen, denn die Umwandlung eines Methyls in ein Karboxyl erhöht die Beweglichkeit. Auch der Ersatz des Karboxyls durch die Gruppe SO_3H führt trotz der Vergrößerung des Moleküls eine Beschleunigung herbei.

§ 128. **Die Dissoziationskonstanten der Haupttypen organischer Säuren.** Weitaus die meisten Säuren sind Hydroxylverbindungen. Die Leitfähigkeit und damit die sauren Eigenschaften beruhen bei ihnen auf der Gegenwart des Hydroxyls, dessen Wasserstoff sich als Ion abspaltet, und dessen Sauerstoff zusammen mit dem übrigen Teil des Moleküls das Anion bildet. Die Möglichkeit einer solchen Spaltung hängt von der Natur des mit dem Hydroxyl verketteten Radikals ab und richtet sich nach dessen Gehalt an Sauerstoff oder einem anderen elektronegativen Element. Verknüpft mit aliphatischen Kohlenwasserstoffresten, also in ein- oder mehrwertigen Alkoholen, entfaltet das Hydroxyl höchstens nur leise Andeutungen eines sauren Charakters, und erst wenn sich neben es noch ein zweites Sauerstoffatom hinsetzt, entsteht eine wirkliche Säure. Die auf diese Weise zustandekommende Karboxylgruppe:

$$C\begin{cases}\!\!=O\\ -OH\end{cases}$$

ist der eigentliche Sitz der sauren Funktionen der Karbonsäuren, dem verbreitetsten Typus organischer Säuren. Die Häufung der beiden Sauerstoffatome ist wesentlich, denn rücken sie voneinander ab, so bleibt selbst bei Gegenwart mehrerer Hydroxyle, wie die Zucker beweisen, der saure Charakter extrem gering. Die nachfolgende Zusammenstellung zeigt, daß die Dissoziationskonstanten der Ameisensäure und der Essigsäure mehr als 10^8 mal größer sind als die nur aus hydrolytischen Versuchen ableitbaren Konstanten der Dextrose und der Lävulose.

Zum Unterschied von den aliphatischen holen die aromatischen Kohlenwasserstoffreste aus dem an sie geketteten Hydroxyl bereits ausgesprochen saure Eigenschaften heraus. Der einfachste Vertreter der aromatischen Hydroxylverbindungen ist das Phenol, das zwar immer noch bedeutend schwächer sauer als die Essigsäure ist, aber die Stammsubstanz zum Teil recht starker Säuren bildet.

Die einfachste Karbonsäure ist die Ameisensäure, und alle anderen erscheinen als Abkömmlinge dieser, sobald man sich vorstellt, daß von deren beiden Wasserstoffatomen das nicht saure durch ein einwertiges Radikal oder irgend welchen anderen einwertigen Rest ersetzt sei. Wie bei den Verkettungen lediglich mit Hydroxyl, so wirken auch hier die aromatischen Radikale kräftiger als die aliphatischen, und die Konstante der Benzoesäure übertrifft die der Essigsäure um mehr als das Dreifache.

Hydroxylverbindungen		k
Dextrose[1] . . .	$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHO$	$5{,}1 \times 10^{-13}$
Lävulose[1] . . .	$CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2OH$	$8{,}8 \times 10^{-13}$
Phenol[2]. . . .	$C_6H_5 \cdot OH$	$1{,}09 \times 10^{-10}$
Ameisensäure[3] .	$H \cdot CO(OH)$	$2{,}14 \times 10^{-4}$
Essigsäure[3] . .	$CH_3 \cdot CO(OH)$	$1{,}8 \times 10^{-5}$
Benzoesäure[4] .	$C_6H_5 \cdot CO(OH)$	$6{,}8 \times 10^{-5}$
Benzolsulfosäure[5]	$C_6H_5 \cdot SO_2(OH)$	2×10^{-1}
Phenylarsinsäure[6]	$C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$	$1{,}1 \times 10^{-1}$

Die Karbonsäuren lassen sich auch von der Kohlensäure ableiten, und die Tatsache, daß viele leicht Kohlendioxyd abspalten und manche unter Aufnahme von Kohlendioxyd entstehen können, gibt dieser Auffassung eine innere Berechtigung. Eine Karbonsäure erscheint dann als eine Kohlensäure, in der ein Hydroxyl durch ein Radikal ersetzt ist. In gleicher Weise kann man von allen anorganischen hydroxylhaltigen Säuren, die zwei- oder höherbasisch sind, organische Abkömmlinge ableiten. So liefert die Schwefelsäure die einbasischen Sulfosäuren und die Arsensäure die zweibasischen Arsinsäuren, und daß in solchen Derivaten der saure Charakter sich weit stärker als in den Karbonsäuren zu entwickeln vermag, lehrt die obenstehende Tabelle. Das Hydroxyl haftet in diesen Säuren nicht an Kohlenstoff, sondern an einem anorganischen Element und zwar zusammen mit mehreren Sauerstoffatomen.

Die Zahl der organischen Säuren, welche ihre Wasserstoffionen einer anderen als einer Hydroxylgruppe verdanken, ist verhältnismäßig gering. In den Thiolsäuren, welche eine Abart der Karbonsäuren sind, befindet sich an der Stelle des Hydroxyls eine Sulfhydrylgruppe. Die Dissoziationskonstante der hier zu nennenden Thiacetsäure $CH_3 \cdot CO(SH)$ beträgt $4{,}69 \times 10^{-4}$ und ist 26 mal größer als die der Essigsäure[7]. Auch der Rest NH kann manchmal die Funktionen des Hydroxyls über-

[1]) Madsen, Ph. Ch. **36**, 290 (1901). — Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge Bd. **14** (1908). (Stuttgart, Enke). — Derselbe, Ph. Ch. **54**, 559 (1906).

[2]) Lundén, Ph. Ch. **70**, 253 (1910).

[3]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).

[4]) Schaller, Ph. Ch. **25**, 517 (1898).

[5]) Wegscheider u. Lux, M. **30**, 411 (1909).

[6]) Fichter u. Elkind, B. **49**, 249 (1916).

[7]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 182 (1889).

nehmen, doch ist dabei unter Umständen die Dissoziation von einer Umlagerung begleitet.

§ 129. **Die Dissoziationskonstanten der Fettsäuren.** Von sämtlichen einbasischen Fettsäuren hat das niederste Glied der Reihe, die Ameisensäure, weitaus die höchste Dissoziationskonstante. Die folgenden von Ostwald[1]) und von Franke[2]) stammenden Zahlen zeigen, daß die homologen Säuren mehr als zehnmal schwächer sind.

Homologe einbasische Fettsäuren		100k
Ameisensäure . . .	$H \cdot COOH$	0,021 4
Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$	0,001 80
Propionsäure . . .	$C_2H_5 \cdot COOH$	0,001 34
Buttersäure. . .	$C_3H_7 \cdot COOH$	0,001 52
Valeriansäure . . .	$C_4H_9 \cdot COOH$	0,001 50
Capronsäure . . .	$C_5H_{11} \cdot COOH$	0,001 38
Oenanthsäure . . .	$C_6H_{13} \cdot COOH$	0,001 31
Caprylsäure . . .	$C_7H_{15} \cdot COOH$	0,001 44
Pelargonsäure . . .	$C_8H_{17} \cdot COOH$	0,001 12

Die Ameisensäure steht völlig abseits, und in den übrigen Säuren fällt die Konstante langsam und unregelmäßig ab. Die Werte scheinen zu Oszillationen zu neigen und nach einem Tiefstand in der Propionsäure wieder anzusteigen, um in der Oenanthsäure aufs neue einen Tiefstand auszubilden. Sie sind jedoch insbesondere bei den höhermolekularen Gliedern für eine sichere und bindende Aussage nicht genau genug; immerhin kann als feststehend angenommen werden, daß die Buttersäure stärker als die Propionsäure ist[3]).

Verzweigung der Kohlenstoffkette ändert die Dissoziationskonstante, bei einbasischen Fettsäuren in der Regel aber nur in geringem Grade. Billitzer findet die auf folgender Seite stehenden Zahlen[4]).

Hiernach nehmen die Trimethyl- und die Dimethyläthyl-essigsäure, also jene Isomeren, in welchen sich die Alkyle mit dem Karboxyl bis zum Maximum häufen, eine Sonderstellung ein. Sie sind bedeutend schwächer sauer als die weniger hoch verzweigten Isomeren, und ihre Konstante ist nur etwa halb so groß. In allen anderen Fällen erhöht die Verzweigung den sauren Charakter; hervorzuheben ist die Diäthylessigsäure, deren

[1]) Ph. Ch. 3, 174 (1889).
[2]) Ph. Ch. 16, 477 (1895).
[3]) Franke, Ph. Ch. 16, 483 (1895).
[4]) M. 20, 666 (1899).

Isomere einbasische Fettsäuren		100 k
Buttersäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 54
Isobuttersäure[1]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH \cdot COOH$	0,001 62
Valeriansäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 61
Isovaleriansäure[1]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 73
Methyläthylessigsäure	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot COOH$	0,001 68
Trimethylessigsäure	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!\rightarrow C \cdot COOH$	0,000 978
Capronsäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 46
Isobutylessigsäure[1]	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 53
Diäthylessigsäure[1]	$\begin{matrix}CH_3 \cdot CH_2\\CH_3 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot COOH$	0,002 03
Dimethyläthylessigsäure	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3 \cdot CH_2\end{matrix}\!\!\rightarrow C \cdot COOH$	0,000 957

Konstante sogar noch die der Essigsäure übertrifft. Zweifel bestehen bei der Isobuttersäure, denn nach anderen Autoren[2]) ist diese nicht stärker, sondern schwächer als das normale Isomere.

Die zweibasischen Säuren befriedigen, solange ihre Verdünnung nicht zu weit geht, im allgemeinen ebenso wie die einbasischen die Ostwaldsche Formel[3]). Daß es möglich ist, unter der angegebenen Bedingung eine Dissoziationskonstante zu berechnen, beruht darauf, daß nur eines der beiden Karboxyle Wasserstoffionen abspaltet, und daß das andere bloß als Substituent wirkt. Selbst bei höherbasischen Karbonsäuren bewährt sich noch die Ostwaldsche Formel[4]) und unterliegt nur eines der Karboxyle der Dissoziation.

Auch bei den zweibasischen Fettsäuren rückt das Anfangsglied der homologen Reihe von den übrigen Gliedern weit ab. Die Oxalsäure ist eine sehr starke Säure, welche für k, das ungefähr von der Größenordnung 0,1 ist[3]), keinen konstanten Wert mehr ergibt. Die Malonsäure ist schon

[1]) Siehe auch: Franke, Ph. Ch. **16**, 486 (1895).
[2]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 175 (1889). — Franke, Ph. Ch. **16**, 483 (1895). — White u. Jones, Am. **44**, 159 (1910). C. **1910**, II, 1451.
[3]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 186, 280 (1889).
[4]) Walden, Ph. Ch. **10**, 563 (1892).

bedeutend schwächer, aber immer noch sehr viel stärker als die Bernsteinsäure. Smith[1]) hat für sie. und ihre Homologen nachstehende Dissoziationskonstanten ermittelt[2]).

Homologe zweibasische Fettsäuren		100 k
Oxalsäure	HOOC · COOH	ca. 10
Malonsäure	HOOC · CH_2 · COOH	0,158
Bernsteinsäure . .	HOOC · $(CH_2)_2$ · COOH	0,006 65
Glutarsäure . . .	HOOC · $(CH_2)_3$ · COOH	0,004 73
Adipinsäure . . .	HOOC · $(CH_2)_4$ · COOH	0,003 76
Pimelinsäure . . .	HOOC · $(CH_2)_5$ · COOH	0,003 23
Korksäure	HOOC · $(CH_2)_6$ · COOH	0,002 99
Azelainsäure . . .	HOOC · $(CH_2)_7$ · COOH	0,002 53
Sebacinsäure . . .	HOOC · $(CH_2)_8$ · COOH	0,002 38

Die Konstante nimmt dauernd ab, zunächst sehr jähe bis zur Bernsteinsäure und von da ab immer langsamer; sie bleibt aber stets erheblich größer als bei den entsprechenden einbasischen Säuren. Die Ursache der hohen Werte der Anfangsglieder ist die Nachbarschaft der beiden Karboxyle, und je weiter diese sich voneinander entfernen, desto schwächer werden die Säuren.

Wechselnd und merkwürdig ist der Einfluß von Verzweigungen, über den eingehendere Erfahrungen hauptsächlich bei Malonsäurederivaten vorliegen. Walden[3]) hat die Wirkung des Eintritts von niederen und Smith[4]) den von höheren Alkylen untersucht.

Der Eintritt von Methyl, gleichgültig ob er ein- oder zweimal stattfindet, erniedrigt die Konstante beträchtlich und zwar auf etwa die Hälfte. Bei den anderen Alkylen hängt die Wirkung davon ab, wie oft sie einverleibt sind. Einmalige Einführung erniedrigt ebenfalls, wenn auch in geringerem Maße als beim Methyl. Zweimalige Einführung hat aber gerade den gegenteiligen Effekt und steigert die Konstante auf ein Vielfaches, das umso größer wird, je höher das Alkyl ist. Dank dieser Häufung von Alkylen mit Karboxylen nimmt die Konstante nicht wie bei den unverzweigten Isomeren mit steigender Kohlenstoffzahl ab, sondern ziemlich rasch zu, und das Dipropylderivat ist bereits 7 mal stärker als die Malonsäure selbst.

[1]) Ph. Ch. 25, 198 (1898).

[2]) Ueber die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe siehe: Chandler, Am. Soc. 30, 694 (1908). C. 1908 II, 924.

[3]) Ph. Ch. 8, 448 (1891).

[4]) Ph. Ch. 25, 200 (1898).

Alkyl-malonsäuren		100 k
Malonsäure	$CH_2(COOH)_2$	0,158
Methylmalonsäure[1]	$CH_3 \cdot CH(COOH)_2$	0,086
Aethylmalonsäure[1]	$C_2H_5 \cdot CH(COOH)_2$	0,127
Propylmalonsäure[1]	$C_3H_7 \cdot CH(COOH)_2$	0,112
Butylmalonsäure[1]	$C_4H_9 \cdot CH(COOH)_2$	0,103
Heptylmalonsäure[2]	$C_7H_{15} \cdot CH(COOH)_2$	0,102
Octylmalonsäure[2]	$C_8H_{17} \cdot CH(COOH)_2$	0,095
Dimethylmalonsäure[1]	$(CH_3)_2C(COOH)_2$	0,076
Methyläthylmalonsäure[1]	$(CH_3)(C_2H_5)C(COOH)_2$	0,161
Diäthylmalonsäure[1]	$(C_2H_5)_2C(COOH)_2$	0,74
Dipropylmalonsäure[2]	$(C_3H_7)_2C(COOH)_2$	1,12

Alkyl-bernsteinsäuren		100 k
Bernsteinsäure	$HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,00665
Methylbernsteinsäure	$HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,0086
as.-Dimethylbernsteinsäure	$HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,0080
sym.-Antidimethylbernsteinsäure[3]	$HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,0123
sym.-Paradimethylbernsteinsäure[3]	$HOOC \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,0191
Trimethylbernsteinsäure	$HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,0307
Tetramethylbernsteinsäure[4]	$HOOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$	0,0314
Aethylbernsteinsäure	$HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,0085
Mesomethyläthylbernsteinsäure[3]	$HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,0201
Paramethyläthylbernsteinsäure[3]	$HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,0207
Dimethyläthylbernsteinsäure	$HOOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$	0,0556
Propylbernsteinsäure	$HOOC \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,00886
Propyldimethylbernsteinsäure	$HOOC \cdot CH(C_3H_7) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$	0,0551

[1]) Walden, Ph. Ch. 8, 448 (1891).

[2]) Smith, Ph. Ch. 25, 200 (1898).

[3]) Walden, Ph. Ch. 8, 454 (1891). Die Anti- und Meso-formen sind die optisch inaktiven, nicht spaltbaren Modifikationen. Die Para-formen entsprechen der Traubensäure und sind in aktive Modifikationen zerlegbar.

[4]) Bethmann, Ph. Ch. 5, 404 (1890).

Haften wie etwa in der Bernsteinsäure die beiden Karboxyle nicht mehr am nämlichen Kohlenstoffatom, dann gestalten sich die Verhältnisse insofern einfacher, als nun auch die nur einmalige Einführung des Alkyls die Konstante erhöht und das Methyl auf Sonderrechte verzichtet. Die nebenstehenden diesbezüglichen Angaben entstammen mit Ausnahme der für die Tetramethylbernsteinsäure geltenden wieder den Untersuchungen Waldens[1]).

Solange nur ein einziger Verzweigungspunkt in diesen Säuren auftritt, ist die Konstante noch verhältnismäßig wenig erhöht. Sowie aber ein zweiter hinzukommt, schnellt sie plötzlich hinauf. Die Dimethyläthylbernsteinsäure z. B. ist über 18 mal stärker als die isomere unverzweigte Korksäure und über 6 mal stärker als die Aethylbernsteinsäure, die nur einen einzigen Verzweigungspunkt enthält und darum nur etwa 1,3 mal stärker als die Bernsteinsäure ist.

Einen noch ausgeprägteren Einfluß als die Alkyle übt das Karboxyl aus. Man sieht dies deutlich, wenn man von einer unverzweigten Monokarbonsäure ausgeht und in diese mehr und mehr Karboxyle einführt. Zwecks besseren Ueberblicks ist in den folgenden Tabellen das Karboxyl einfach durch das Symbol X ausgedrückt.

Polykarbonsäuren[2])		100 k
Propionsäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$	0,001 34
Methylbernsteinsäure .	$CH_3 \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,008 6
Trikarballylsäure . . .	$CH_2X \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,022
Buttersäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$	0,001 52
Aethylbernsteinsäure .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,008 5
Methyltrikarballylsäure	$CH_3 \cdot CHX \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,032
Butantetrakarbonsäure	$CH_2X \cdot CHX \cdot CHX . CH_2X$	0,040

Jedes neueintretende Karboxyl verstärkt den sauren Charakter; die zuletzt eingeführten sind aber weniger wirksam als die vorangehenden. In der Butanreihe wächst durch das zweite Karboxyl die Konstante auf rund das 6fache, durch das dritte auf das 4fache und durch das vierte auf das $1\frac{1}{4}$fache des jeweiligen Wertes.

Häufungen des Karboxyls werfen dieses Bild völlig um, denn sie steigern den sauren Charakter in übermäßig hohem Grade. Die von

[1]) Ph. Ch. 8, 454 (1891).
[2]) Walden, Ph. Ch. 10, 563 (1892)

Walden studierten isomeren Di- und Trikarbonsäuren des Butans beleuchten diese Verhältnisse sehr schön.

Isomere Butandikarbonsäuren		100 k
Aethylbernsteinsäure . . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,0085
α-Methylglutarsäure . . .	$CH_3 \cdot CHX \cdot CH_2 \cdot CH_2X$	0,0052
Adipinsäure	$CH_2X \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$	0,0037
Antidimethylbernsteinsäure	$CH_3 \cdot CHX \cdot CHX \cdot CH_3$	0,0123
Paradimethylbernsteinsäure	$CH_3 \cdot CHX \cdot CHX \cdot CH_3$	0,0191
Propylmalonsäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHX_2$	0,112
Methyläthylmalonsäure . .	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CX_2 \cdot CH_3$	0,161

Dasjenige Isomere, worin die maximale Häufung sowohl an Alkyl als auch an Karboxyl stattfindet, hat die größte Konstante. Das ist die Methyläthylmalonsäure; ihr folgt sofort die Propylmalonsäure, welche ebenfalls eine Karboxylhäufung enthält. Alle übrigen Isomeren sind frei von einer solchen Häufung und bedeutend schwächere Säuren. Weitere Einzelheiten treten an den Trikarbonsäuren des Butans hervor.

Isomere Butantrikarbonsäuren		100 k
Methyltrikarballylsäure	$CH_3 \cdot CHX \cdot CHX \cdot CH_2X$	0,032
Butenyltrikarbonsäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot CHX_2$	0,307
α,β-Dimethyläthenyltrikarbonsäure	$CH_3 \cdot CHX \cdot CX_2 \cdot CH_3$	0,503

Aus diesen und vielen anderen Beispielen kann man den Schluß ziehen, daß *die mehrbasischen Säuren umso stärker sind, je näher ihre Karboxyle zusammenrücken.*

§ 130. **Die Dissoziationskonstanten ungesättigter Fettsäuren.** Aethylenbindungen pflegen die Leitfähigkeit der Säuren zu steigern. Ihre Wirkung ist schwankend und in hohem Grade von der Konstitution abhängig. Wichtig ist vor allem der Ort, an welchem sich die Aethylenbindung befindet, insbesondere seine Lage hinsichtlich des Karboxyls.

Eine einfache an einbasischen Säuren klar in Erscheinung tretende Regel beobachteten Fichter und Pfister[1]). *Die β,γ-ungesättigten Säuren besitzen die höchsten Dissoziationskonstanten.* Sie sind etwa zwei- bis dreimal stärker als die α,β-ungesättigte Säuren, in denen merkwürdiger-

[1]) A. **334**, 201 (1904). Weitere Beispiele finden sich hier und bei Fichter u. Müller, A. **348**, 258 (1906).

weise die Aethylenbindung nur schwach oder unter Umständen gar nicht wirkt. So unterscheiden sich die α,β-Pentensäure und die Valeriansäure kaum voneinander, während die β,γ-Pentensäure mehr als doppelt so stark ist.

Ungesättigte einbasische Säuren		100 k
Buttersäure	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	0,001 52
Crotonsäure[1]	$CH_3-CH=CH-COOH$	0,002 04
Vinylessigsäure	$CH_2=CH-CH_2-COOH$	0,003 83
Valeriansäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	0,001 50
α,β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-CH=CH-COOH$	0,001 48
β,γ-Pentensäure	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$	0,003 35
γ,δ-Pentensäure	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0,002 09
Capronsäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	0,001 38
α,β-Hexensäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$	0.001 89
β,γ-Hexensäure	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	0.002 64
γ,δ-Hexensäure	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0,001 74
δ,ε-Hexensäure	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	0,001 91
Sorbinsäure[1]	$CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$	0,001 73

Lagert die Aethylenbindung in einer größeren Entfernung vom Karboxyl, so sind die Säuren wieder schwächer, aber immer noch kräftiger als die entsprechenden ungesättigten. Die α,β-ungesättigten Säuren und vorzüglich die Sorbinsäure beweisen, daß in der Konjugation von Aethylenbindungen und mit einem Karboxyl ein die Dissoziation wesentlich förderndes Moment nicht liegt.

Diese einfachen Beziehungen können durch das Hereinspielen **stereochemischer Einflüsse**, welche bei zweibasischen Säuren noch mehr überhandnehmen, stark getrübt werden. Die Isocrotonsäure, obwohl sie α,β-ungesättigt ist, holt die β,γ-ungesättigte Vinylessigsäure nahezu ein, und die Tatsache, daß ihre Konstante fast das Doppelte von derjenigen der ihr geometrisch isomeren Crotonsäure beträgt:



Crotonsäure — 100 k = 0,002 04

Isocrotonsäure — 100 k = 0,003 60

[1]) **Ostwald**, Ph. Ch. **3**, 241, 274 (1889).

ist ein beredter Zeuge für die Wichtigkeit der räumlichen Anordnung. Ostwald[1]), der den großen Einfluß der geometrischen Isomerie entdeckte, zählt eine Reihe von solchen Beispielen auf, so die Tiglin- und Angelicasäure:

Tiglinsäure	Angelicasäure
$H-C-CH_3$ $\Vert$ $CH_3-C-COOH$	CH_3-C-H $\Vert$ $CH_3-C-COOH$
$100\,k = 0{,}000\,96$	$100\,k = 0{,}005\,01.$

Vergleicht man diese Substanzen mit der entsprechenden gesättigten Säure, mit der Methyläthylessigsäure, für welche nach Billitzer[2]) $100\,k = 0{,}001\,68$ ist, so findet man, daß die Aethylenbindung den sauren Charakter in dem einen Isomeren beträchtlich erniedrigt und in dem anderen ganz bedeutend erhöht hat.

Große Unterschiede in den beiden Isomeren machen sich namentlich bei den zweibasischen Säuren vom Typus der Malein- und Fumarsäure bemerkbar. Offenbar bildet hierbei die gegenseitige Annäherung der beiden Karboxyle das ausschlaggebende Moment, denn die Maleinsäure mit der *cis*-Stellung dieser beiden Gruppen ist 13 mal stärker als die Fumarsäure mit der *trans*-Stellung.

Maleinsäure[3])	Fumarsäure[3])
$H-C-COOH$ $\Vert$ $H-C-COOH$	$HOOC-C-H$ $\Vert$ $H-C-COOH$
$100\,k = 1{,}34$	$100\,k = 0{,}104.$

Die Aethylenbindung, die in diesen Stoffen unmittelbar zwischen zwei Karboxyle eingebettet ist, entfaltet hier eine unvergleichlich größere Wirkung als in den einbasischen Säuren, und selbst die Transform übertrifft die zugehörige gesättigte Substanz, d. h. die Bernsteinsäure noch um das 15 fache. Vielleicht ist die Konjugation der Aethylenbindung mit zwei Karboxylen die Ursache. Hat die Aethylenbindung die Wahl zwischen der Konjugation mit nur einem Karboxyl und der mit zweien, so müßte sie dann im letzteren Fall ganz erheblich wirksamer sein. Die folgenden von der Methylbernsteinsäure sich ableitenden ungesättigten Isomeren verhalten sich tatsächlich in diesem Sinne.

Itakonsäure[4])	Citrakonsäure[5])	Mesakonsäure[5])
$CH_2{=}C-COOH$ $\vert$ $H_2C-COOH$	$CH_3-C-COOH$ $\Vert$ $HC-COOH$	$HOOC-C-CH_3$ $\Vert$ $HC-COOH$
$100\,k = 0{,}0151$	$100\,k = 0{,}38$	$100\,k = 0{,}081.$

---

[1]) Ph. Ch. **3**, 241 (1889).

[2]) M. **20**, 666 (1899).

[3]) Roth u. Wallasch, nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen (1912).

[4]) Smith, Ph. Ch. **25**, 211 (1898).

[5]) White u. Jones, Am. **44**, 159 (1910).

Die Itakonsäure, in der die Aethylenbindung außenständig und nur einem Karboxyl konjugiert ist, hat eine rund doppelt so große Konstante wie die Methylbernsteinsäure ($100\,k = 0{,}0086$); die Mesakon- und die Citrakonsäure hingegen, in denen die Aethylenbindung innenständig und beiden Karboxylen konjugiert ist, haben 9 und 44 mal so große Konstanten.

Folgende Tabelle enthält weitere die Sachlage kennzeichnende Beispiele. Das Symbol X ist wieder eine Abkürzung für das Karboxyl.

Ungesättigte mehrbasische Säuren		100 *k*
Isopropylbernsteinsäure [1]	$(CH_3)_2C{-}CHX{-}CH_2X$	0,007 5
Terakonsäure [3]	$(CH_3)_2C{=}CX{-}CH_2X$	0,014 0
Propylbernsteinsäure [1]	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2X$	0.008 86
Allylbernsteinsäure [1]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2X$	0.010 9
Propenylbernsteinsäure [2]	$CH_3{-}CH{=}CH\ \ CHX{-}CH_2X$	0,005 96
Aethylitakonsäure [2]	$CH_3\ \ CH_2\ \ CH{=}CX{-}CH_2X$	0,003 56
Aethylmesakonsäure [1]	$CH_3\ \ CH_2\ \ CH_2\ \ CX\ \ CH_2X$	0.093
Glutarsäure	$CH_2X{-}CH_2{-}CH_2X$	0,004 73
Glutakonsäure [1]	$CH_2X{-}\ CH{-}\ CHX$	0.018 3
Adipinsäure	$CH_2X{-}CH_2\ \ CH_2{-}CH_2X$	0,003 76
Hydromukonsäure [3]	$CH_2X{-}CH\ \ CH\ \ CH_2X$	0,010 2
Trikarballylsäure [1]	$CH_2X\ \ CHX\ \ CH_2X$	0,022
Akonitsäure [1]	$CH_2X\ \ CX{-}CHX$	0,136

Die beiden vorletzten Paare zeigen, daß wenn die innenständige Aethylenbindung nur einseitig oder gar nicht mehr konjugiert ist, eine wesentlich geringere Verstärkung des sauren Charakters eintritt. Die Hydromukonsäure, bei der jegliche Konjugation fehlt, reicht noch nicht einmal an den dreifachen Wert der entsprechenden gesättigten Säure heran.

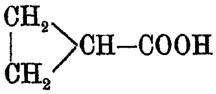
§ 131. **Die Dissoziationskonstante zyklischer Karbonsäuren.** Die Karbonsäuren der Zykloparaffine weisen im großen Ganzen dieselben Züge wie die nichtzyklischen Verbindungen auf, und die Dissoziationskonstanten der Monokarbonsäuren sind sogar von der gleichen Größenordnung wie die der einbasischen Fettsäuren.

[1]) Walden, Ph. Ch. 8, 457, 459, 495, 501 (1891).

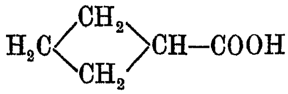
[2]) Fichter u. Probst, A. 372, 69 (1910).

[3]) Smith, Ph. Ch. 25, 211 (1898).

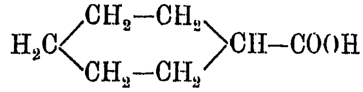
[4]) Walden, Ph. Ch. 10, 563, 570 (1892).



Trimethylenkarbonsäure[1]
$100\,k = 0{,}001\,36$



Tetramethylenkarbonsäure[1]
$100\,k = 0{,}001\,73$



Hexamethylenkarbonsäure[2]
$100\,k = 0{,}001\,26$.

Bei den Polykarbonsäuren nimmt der saure Charakter mit der Anzahl und dem Aufeinanderrücken der Karboxyle in der gewöhnlichen Weise zu.

Trimethylenkarbonsäuren	100 *k*
Trimethylenkarbonsäure	0,001 36
Trimethylen-1,1-dikarbonsäure[3]	2,14
cis-Trimethylen-1,2-dikarbonsäure[4] . . .	0,040
trans-Trimethylen-1,2-dikarbonsäure[4] . .	0,020 6
Trimethylen-1,1,2-trikarbonsäure[5] . . .	0,91

Die Werte entfernen sich nicht allzuweit von den Konstanten der entsprechenden offenen Verbindungen; nur die Trimethylen-1,1-dikarbonsäure fällt völlig aus dem Rahmen aus, denn sie ist 17 mal stärker als die Aethylmalonsäure und 28 mal stärker als die Dimethylmalonsäure.

Von besonderem Interesse sind, weil sie den Uebergang zur Benzolreihe vermitteln, die Säuren des Zyklohexans; von den tiefgreifenden Umänderungen, die sich an diesen Uebergang knüpfen, ist aber, wie die Tabelle auf nebenstehender Seite lehrt, ein deutlich hervortretendes Anzeichen kaum zu verspüren.

Der Uebergang ist von einer kontinuierlichen Verstärkung des sauren Charakters begleitet, und wenn auch das aromatische Schlußglied zweifellos die größte Konstante aufweist, so spricht sich darin doch noch kein sicher erkennbarer neuartiger Einfluß aus. Eigentümlicherweise ist die Leitfähigkeit im allgemeinen viel schlechter als bei den entsprechend zusammengesetzten offenen Verbindungen.

§ 132. **Der Einfluß von Substituenten auf das Leitvermögen der Fettsäuren.** Einführung elektronegativer Substituenten erhöht die Dissoziationskonstante. Substituenten dieser Art sind in erster Linie die Halogene, und an mehreren Beispielen läßt sich zeigen, daß zunehmende Häufung derselben mit dem Karboxyl den Säurecharakter mehr und mehr

[1] Roth u. Oestling, B. **46**, 315 (1913).
[2] Lumsden, Soc. **87**, 90 (1905).
[3] Smith, Ph. Ch. **25**, 204 (1898).
[4] Bone u. Sprankling, Soc. **83**, 1378 (1903).
[5] Walden, Ph. Ch. **10**, 577 (1892).

Karbonsäure der Zyklohexanreihe		100 *k*
Hexahydrobenzoesäure [1]	$CH_2-CH_2-CH-COOH$ $CH_2-CH_2-CH_2$	0,001 26
Δ[1]-Tetrahydrobenzoesäure [2]	$CH_2-CH_2-C-COOH$ CH_2-CH_2-CH	0,002 21
Δ[2]-Tetrahydrobenzoesäure [2]	$CH_2-CH_2-CH-COOH$ $CH_2-CH{=}CH$	0,003 05
Benzoesäure	$CH\ CH{=}C-COOH$ $CH\ CH{=}CH$	0,006 69
cis-Hexahydrophthalsäure [3]	$CH_2\ CH_2\ CH\ COOH$ $CH_2\ CH_2-CH\ COOH$	0,004 4
trans-Hexahydrophthalsäure [3]	$CH_2\ CH_2\ CH\ COOH$ $CH_2\ CH_2\ CH\ COOH$	0,006 2
Δ[1]-Tetrahydrophthalsäure [4]	$CH_2\ CH_2\ C\ COOH$ $CH_2-CH_2\ C\ COOH$	0,059
Δ[2]-Tetrahydrophthalsäure [4]	$CH_2\ CH_2\ CH\ COOH$ $CH_2\ CH{=}C\ COOH$	0,007 6
Δ[4]-Tetrahydrophthalsäure (trans) [4]	$CH-CH_2-CH\ COOH$ $CH\ CH_2\ CH\ COOH$	0,011 8
Δ[2,4]-Dihydrophthalsäure [3]	$CH\ CH_2\ CH\ COOH$ $CH-CH{=}C\ COOH$	0,015 5
Δ[2,6]-Dihydrophthalsäure [4]	$CH_2\ CH\ C-COOH$ $CH_2\ CH-C\ COOH$	0,016 5
Δ[3,5]-Dihydrophthalsäure (trans) [4]	$CH{=}CH\ CH\ COOH$ $CH{=}CH-CH\ COOH$	0,024 6
Phthalsäure [5]	$CH{=}CH-C-COOH$ $CH{=}CH\ C-COOH$	0,126

steigert. So verwandelt sich die Essigsäure über das Mono- und Diderivat hinweg in die sehr starke Trichloressigsäure, für welche die Angabe einer exakten Konstante nicht mehr möglich ist.

[1]) Lumsden, Soc. **87**, 90 (1905).
[2]) Aschan u. Collan, A. **271**, 237, 271 (1892).
[3]) Baeyer u. Ostwald, A. **269**, 163 (1892).
[4]) Smith, Ph. Ch. **25**, 208 (1898).
[5]) White u. Jones, Am. **44**, 159 (1910).

Einfluß der Häufung		100 k
Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$	0,001 8
Monochloressigsäure [1]	$CH_2Cl \cdot COOH$	0,155
Dichloressigsäure [1]	$CHCl_2 \cdot COOH$	5,14
Trichloressigsäure [1]	$CCl_3 \cdot COOH$	121
Propionsäure	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 3
α-Brompropionsäure [2]	$CH_3 \cdot CHBr \cdot COOH$	0,108
α,α-Dibrompropionsäure [2]	$CH_3 \cdot CBr_2 \cdot COOH$	3,3
Essigsäure	$CH_3 \cdot COOH$	0,001 8
Monobromessigsäure [1]	$CH_2Br \cdot COOH$	0,138
Fluorbromessigsäure [3]	$CHFBr \cdot COOH$	6,6

Einfluß des Abstandes		100 k
α-Chlorpropionsäure [1]	$CH_3 \cdot CHCl \cdot COOH$	0,147
β-Chlorpropionsäure [4]	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,008 6
α-Chlorbuttersäure [4]	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COOH$	0,139
β-Chlorbuttersäure [4]	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,008 9
γ-Chlorbuttersäure [4]	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,003 0
δ-Chlorvaleriansäure [4]	$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,002 0
δ-Bromvaleriansäure	$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 9
δ-Jodvaleriansäure	$CH_2J \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 7
Milchsäure [1]	$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	0,013 8
β-Oxypropionsäure [1]	$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,003 1
γ-Oxybuttersäure [6]	$CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 9

[1] Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).
[2] Walden, Ph. Ch. **10**, 650 (1892).
[3] Swarts, C. **1903**, I, 11. Weitere Fluorverbindungen, C. **1898**, II, 702; C. **1903**, II, 709.
[4] Lichty, A. **319**, 380 (1901).
[5] Wegscheider, M. **23**, 287 (1902).
[6] P. Henry, Ph. Ch. **10**, 120 (1892).

Rückt das Halogen vom Karboxyl ab, so geht sein Einfluß zurück und hört in entfernteren Stellungen fast ganz auf. Ihm ähnlich verhält sich das Hydroxyl, das ebenfalls wenn auch in bescheidenerem Maße den sauren Charakter zu steigern vermag.

Wird der negative Substituent in mehrbasische Säuren eingeführt, so kann der saure Charakter so hoch anschwellen, daß nun die Berechnung einer Dissoziationskonstanten völlig unterbunden wird. Die nachstehende Tabelle kennzeichnet den Einfluß von Substituenten bei einigen weniger starken Säuren. X bedeutet wieder das Karboxyl.

Halogen- und Oxyderivate mehrbasischer Säuren		100 *k*
Malonsäure	$X—CH_2—X$	0,158
Chlormalonsäure[1]	$X—CHCl—X$	ca. 4,0
Bernsteinsäure	$X—CH_2—CH_2—X$	0,006 7
Chlorbernsteinsäure[1]	$X—CHCl—CH_2—X$	0,284
Brenzweinsäure	$CH_3—CHX—CH_2X$	0,008 6
Monobrombrenzweinsäure[1]	$CH_3—CHX—CHBrX$	0,478
Malonsäure	$X—CH_2—X$	0,158
Tartronsäure[2]	$X—CH(OH)—X$	0,107
Bernsteinsäure	$X—CH_2—CH_2—X$	0,006 7
Aepfelsäure[2]	$X—CH(OH)—CH_2—X$	0,039 5
Weinsäuren[1][2]	$X—CH(OH)—CH(OH)—X$	0,097
Meso-Weinsäure[1]	$X—CH(OH)—CH(OH)—X$	0,060
Trikarballylsäure	$X—CH_2—CHX—CH_2—X$	0,022
Citronensäure[1]	$X—CH_2—C(OH)X—CH_2—X$	0,082

Die Wirksamkeit des Hydroxyls steht der der Halogene weit nach; bei der Tartronsäure ist sogar der merkwürdige Fall zu konstatieren, daß die Substitution eine Schwächung im Gefolge hat. Die dieser Verbindung analoge Chlormalonsäure verhält sich keineswegs abnorm, und daher ist zu schließen, daß zwischen dem Hydroxyl und den Halogenen prinzipielle Unterschiede in der Wirkungsweise bestehen.

Die Tatsache, daß die Weinsäuren erheblich stärker sauer sind als die Meso-Weinsäure lenkt das Interesse auf die sterischen Einflüsse.

[1]) Walden, Ph. Ch. 8, 452, 478, 480, 466 (1891); 10, 568 (1892).
[2]) Ostwald, Ph. Ch. 3, 418 (1889).

Ostwald[1]) hat die Chlorcrotonsäuren untersucht und beobachtet, daß sich zwischen den α- und β-Derivaten ein Gegensatz geltend macht. Die α-Säuren schließen sich den Crotonsäuren an, und von den beiden einander geometrisch isomeren Formen hat jene mit der *trans*-Stellung des Methyls die größere Dissoziationskonstante.

H—C—CH_3 ‖ Cl—C—COOH	CH_3—C—H ‖ Cl—C—COOH
α-Chlorcrotonsäure	α-Chlorisocrotonsäure
$100\,k = 0{,}072$	$100\,k = 0{,}158$.

Bei den β-Säuren, die naturgemäß viel schwächer sind, ist die Sachlage umgekehrt und die *cis*-Stellung die wirksamere.

Cl—C—CH_3 ‖ H—C—COOH	CH_3—C—Cl ‖ H—C—COOH
β-Chlorcrotonsäure	β-Chlorisocrotonsäure
$100\,k = 0{,}0144$	$100\,k = 0{,}00947$.

Räumlich betrachtet ist das Chlor dem Karboxyl zweifellos in der Isoverbindung viel inniger benachbart, dennoch zeigt nicht sie, sondern die andere Modifikation die größere Konstante. In den Einfluß des Abstandes vom Karboxyl greifen also noch andere, bis jetzt aber noch ganz unbekannte Momente ein.

§ 133. **Der Wirkungsgrad von Substituenten bei den Fettsäuren.** Um die Einflüsse der Substitution gegeneinander abzuwägen, berechnet man den Faktor *a*, welcher angibt, wie viel mal das Derivat einer Stammsubstanz stärker sauer ist als diese selbst. Vergleicht man dann z. B. Monoderivate der Essigsäure mit einander, so kann man diesen Faktor als einen Maßstab des Wirkungsgrades der Substituenten auffassen.

Der nebenstehenden Tabelle, welche in der letzten Spalte die Wirkungsgrade verzeichnet, lassen sich wichtige Einzelheiten entnehmen. Während das Methyl und die anderen Alphyle den Säurecharakter abschwächen, verstärkt ihn das Phenyl, das sich demnach den elektronegativen Substituenten an die Seite stellt. Das Benzyl ist, obgleich es das Phenyl enthält, bedeutend weniger wirksam und schließt sich eher den Alphylen als den Arylen an. Eine große Wirkung geht vom Hydroxyl aus; da sie sich beim Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch ein Alkyl noch wesentlich erhöht, so muß die Hauptursache im Hydroxylsauerstoff gelegen sein. Die Wirkung hängt von der Natur des eingeführten Alkyls ab, und auch diesmal erweist sich das Phenyl, bei dem sich offenbar noch spezifische Einflüsse hinzugesellen, den Alphylen als weit überlegen. Sehr hoch ist der Effekt, wenn das Hydroxyl unter der Flagge des Karboxyls

[1]) Ph. Ch. 3, 244 (1889).

Essigsäurederivate [1])	Substituent	100 k	a
Propionsäure	CH_3	0,001 34	0,7
Phenylessigsäure [2])	C_6H_5	0,005 02	2,8
Hydrozimtsäure	$CH_2 \cdot C_6H_5$	0.002 27	1,3
Glykolsäure	OH	0,015 2	8,4
Methoxyessigsäure [3])	OCH_3	0,029 4	16,3
Aethoxyessigsäure	OC_2H_5	0,025 0	13,9
Propoxyessigsäure	OC_3H_7	0,022 1	12,3
Butoxyessigsäure	OC_4H_9	0,021 9	12,2
Phenoxyessigsäure	OC_6H_5	0,075 6	42,0
Malonsäure	COOH	0,158	87,8
Malonsäureäthylester [4])	$COOC_2H_5$	0,045 1	25,1
Malonanilsäure	$CONH(C_6H_5)$	0,019 6	10,9
Jodessigsäure [5])	J	0,075	41,7
Bromessigsäure	Br	0,138	76,7
Chloressigsäure	Cl	0,155	86,1
Rhodanessigsäure	SCN	0,265	147,2
Cyanessigsäure	CN	0,370	205,6
Thioglykolsäure [6])	SH	0,029 1	16,2
Aethylthioglykolsäure [7])	SC_2H_5	0,018 3	10,2
Benzolsulfonessigsäure [8])	$SO_2 \cdot C_6H_5$	0,422	234,4

segelt. Veresterung des Karboxyls schwächt aber weitgehend ab, und noch nachdrucksvoller in diesem Sinne wirkt die Umwandlung in den Säureamidrest. Das Karboxyl kommt ungefähr dem Chlor gleich, während es das Brom und besonders weit das Jod übertrifft. Die Halogene äußern einen um so stärkeren Einfluß, je elektronegativer sie sind, und bilden einen Uebergang zu den Radikalen Rhodan und Cyan, die sogar das Chlor

[1]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).
[2]) Stohmann u. Dittrich, J. pr. [2] **53**, 368 (1896).
[3]) Palomaa, C. **1912**, II, 596. Daselbst auch die anderen Alkoxyessigsäuren.
[4]) Walker, Soc. **61**, 705 (1892). Ph. Ch. **11**, 127 (1893).
[5]) Walden, Ph. Ch. **10**, 647 (1892).
[6]) Klason u. Carlson, B. **39**, 736 (1906).
[7]) Ramberg, B. **40**, 2589 (1907).
[8]) Physikalisch-chemische Tabellen, Landolt-Börnstein, 1162 (1912).

noch gewaltig überbieten. Der Gipfelpunkt wird von dem Benzolsulfonyl $C_6H_5SO_2$, einem von der Schwefelsäure sich ableitenden Radikal, erreicht.

Wählt man eine andere Fettsäure als Stammsubstanz, so verschieben sich wohl die einzelnen Punkte dieses Bildes, im großen Ganzen bewahrt es aber seine Züge. Soweit man aus dem bis jetzt untersuchten Material Schlüsse ziehen kann, gilt dies auch dann, wenn die Substituenten in eine andere wie die α-Stellung eintreten, nur fallen, wie die folgende Zusammenstellung von β-Derivaten der Propionsäure beweist, nun die Wirkungsgrade entsprechend kleiner aus. Lediglich die Alphyle scheinen unter Umständen an Einfluß etwas zu gewinnen.

β-Derivate der Propionsäure [1]	Substituent	100 k	a
Buttersäure	CH_3	0,001 52	1,1
Hydrozimtsäure	C_6H_5	0,002 27	1,7
β-Oxypropionsäure	OH	0,003 11	2,3
β-Methoxypropionsäure [2] . .	OCH_3	0,003 46	2,6
β-Aethoxypropionsäure [2] . .	OC_2H_5	0,003 19	2,4
Bernsteinsäure	COOH	0,006 65	5,0
Bernsteinsäureäthylester [3] . .	$COOC_2H_5$	0,003 02	2,3
Succinanilsäure	$CONH(C_6H_5)$	0,002 03	1,5
Lävulinsäure	$COCH_3$	0,002 55	1,9
Benzoylpropionsäure [4] . . .	COC_6H_5	0,002 21	1,6
β-Chlorpropionsäure [5] . . .	Cl	0,008 59	6,4
β-Nitropropionsäure [6] . . .	NO_2	0,016 2	12,1

In dieser Tabelle haben drei weitere Radikale, das Acetyl, das Benzoyl und die Nitrogruppe, Unterschlupf gefunden. Die beiden ersteren haben ungefähr den Wirkungsgrad der Karbalkoxyle; das letztere wirkt sehr viel stärker und stellt sich noch weit über das Karboxyl und das Chlor. Die Tatsache, daß gerade die Nitrogruppe, das Rhodan und das Cyan es sind, welche in vorderster Linie marschieren, ist im Hinblick darauf, daß diese Gruppen zugleich auch äußerst wirksame Eurogene sind, ganz besonders bedeutungsvoll.

[1] Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).
[2] Palomaa, C. **1912**, II, 596.
[3] Walker, Soc. **61**, 705 (1892). Ph. Ch. **11**, 127 (1893).
[4] Hantzsch u. Miolati, Ph. Ch. **10**, 23 (1892).
[5] Lichty, A. **319**, 380 (1901).
[6] Walden, Ph. Ch. **10**, 652 (1892).

Ein Substituent, der abseits von allen anderen steht, ist die Aminogruppe. Sie untergräbt die sauren Eigenschaften und stempelt die Aminosäuren zu amphoteren Substanzen, welche gleichzeitig Säuren und Basen, aber beides nur in äußerst geringem Grade sind. Die amphotere Natur der Aminosäuren, z. B. des Glykokolls, wird auf die Bildung eines inneren Ammoniumsalzes zurückgeführt, und die Formeln:

$$\begin{array}{ll} CH_2\text{—}NH_3 \\ | \quad\quad\;\; | \\ CO\text{—}O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_2\text{—}NH_3^{\cdot} \\ | \\ CO\text{—}O' \end{array}$$

machen die Abwesenheit von Ionen leicht verständlich. Anion und Kation sind durch ein Kohlenstoffskelett mit einander verwachsen und können daher nicht wie sonst getrennt auftreten.

Einführung von Säureradikalen in die Aminogruppe verschiebt die innere Salzbildung zugunsten des Säurecharakters, so daß nun der Wasserstoff wieder als Ion verweilen kann. Die folgenden Derivate des Glykokolls lehren, daß die Säuren nunmehr ziemlich stark werden können.

Derivate der Aminoessigsäure	Substituent	100 k	a
Glykokoll [1]	NH_2	$3,4 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-5}$
Anilidoessigsäure [2]	$NH(C_6H_5)$	0,003 8	2,1
Acetursäure [3]	$NH(COCH_3)$	0,023 0	12,8
Acetanilidoessigsäure [2]	$N(C_6H_5)(COCH_3)$	0,026 0	14,4
Chloracetanilidoessigsäure [2] . .	$N(C_6H_5)(COCH_2Cl)$	0,034 0	18,9
Hippursäure [3]	$NH(COC_6H_5)$	0,022 2	12,3
Benzoylsarkosin [4]	$N(CH_3)(COC_6H_5)$	0,050 5	28,0
Phenacetursäure [4]	$NH(COCH_2C_6H_5)$	0,020 2	11,2
Benzolsulfonglykokoll [5]	$NH(SO_2C_6H_5)$	0,035 1	19,5
Phthalaminoessigsäure [3] . . .	$N{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$	0,100	55,6

Schon der Eintritt von Phenyl schafft eine Säure, die doppelt so stark wie die Essigsäure ist. Finden aber stärkere Säureradikale, etwa Acetyl oder Benzoyl Eingang, so erhebt sich die Konstante auf viel höhere Werte und entstehen in den Gruppen $NH(COCH_3)$ und $NH(COC_6H_5)$ Substituenten vom Wirkungsgrad der Alkoxyle. Das Leitvermögen wird noch

[1]) Winkelblech, Ph. Ch. 36, 546 (1901). Aus der Hydrolyse berechnet.
[2]) Walden, Ph. Ch. 10, 689 (1892).
[3]) Ostwald, Ph. Ch. 3, 190 (1889).
[4]) Franke, Ph. Ch. 16, 490 (1895).
[5]) Lovén, Ph. Ch. 19, 459 (1896).

weiter gesteigert, wenn man auch das zweite Wasserstoffatom der Aminogruppe durch ein Radikal ersetzt. Ein vorzügliches Beispiel hierfür ist die Phthalaminessigsäure, die eine so große Konstante hat, daß sie mitten unter die Monohalogenessigsäuren hineinrückt.

§ 134. **Die Dissoziationskonstanten der aromatischen Säuren.** Das Leitvermögen der einbasischen aromatischen Stammsäuren ist meistens von ungefähr gleicher Größenordnung. Der Einfluß vorhandener Alkyle scheint gering; zusammenhängende Erfahrungen liegen bis jetzt aber nur über das Methyl vor, das in der Orthostellung verstärkt und in den sonstigen Plätzen abschwächt. Sitzt das Karboxyl in der Seitenkette, so wird die Dissoziationskonstante mit der Vergrößerungs seines Abstandes vom Benzolkern kleiner. Bei den Zimtsäuren ist die cis-Verbindung erheblich stärker sauer als das trans-Isomere, das jedoch infolge der Gegenwart der Doppelbindung immer noch besser leitet als die zugehörige gesättigte Säure.

Aromatische Karbonsäuren		100 k
Benzoesäure [1]	$C_6H_5 \cdot COOH$	0,006 69
o-Toluylsäure [2]	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,013 0
m-Toluylsäure [2]	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,005 70
p-Toluylsäure [2]	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$	0,004 51
α-Toluylsäure [3]	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,005 02
Mesitylensäure [4]	$(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH$	0,004 78
Hydratropasäure [5]	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,004 25
Hydrozimtsäure [5]	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,002 27
Atropasäure [5]	$C_6H_5 \cdot C(COOH) : CH_2$	0,014 3
Zimtsäure [6]	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOH$	0,003 81
Allo-zimtsäure [6]	$CH(C_6H_5) : CH \cdot COOH$	0,014 10
Phenylpropiolsäure [5] . . .	$C_6H_5 \cdot C \vdots C \cdot COOH$	0,59

Aus dem Rahmen der hier aufgezählten Substanzen fällt nur die Phenylpropiolsäure heraus, deren Konstante die der Atropa- und der Allo-

[1]) Euler, Ph. Ch. **21**, 257 (1896).
[2]) Schaller, Ph. Ch. **25**, 517 (1898).
[3]) Stohmann u. Dittrich, J. pr. [2] **53**, 368 (1896).
[4]) Bethmann, Ph. Ch. **5**, 397 (1890).
[5]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).
[6]) Roth u. Stoermer, B. **46**, 266 (1913). Daselbst noch weitere Beispiele.

zimtsäure, den stärksten unter den anderen Beispielen, um mehr als das 40fache überragt. Sie beweist, daß die Acetylenbindung einen der Aethylenbindung weit überlegenen Einfluß auszuüben vermag.

Die Dikarbonsäuren besitzen, wie zu erwarten, eine größere Leitfähigkeit als die Monosäuren. Die Phthalsäure, die auf Seite 345 bereits erwähnt wurde, ist etwa 18mal stärker als die Benzoesäure. Sehr gut leiten naturgemäß die höher basischen Säuren, so die Trimesinsäure $C_6H_3(COOH)_3$, Pyromellithsäure $C_6H_2(COOH)_4$ und Mellithsäure $C_6(COOH)_6$. Sie befinden sich von Anfang an nicht mehr im ersten Stadium der Dissoziation und geben keine Konstante mehr[1]).

Die Derivate der aromatischen Säuren zeigen je nach dem Ort der Substituenten sehr wechselndes Leitvermögen, und vor allem erregen die Einflüsse, welche von Eingriffen am Benzolkern ausgehen, das Interesse. Als Hauptregel, die fast überall durchdringt, gilt der Satz: *Die Orthoderivate sind viel stärkere Säuren als ihre Isomeren.* Sehr schroff tritt dieser Satz an solchen Säuren zutage, welche einen Substituenten mit hohem Wirkungsgrad enthalten, z. B. an den Nitrobenzoesäuren. Die nachfolgende Tabelle führt eine größere Anzahl derselben auf und gibt in der letzten Spalte den die Verstärkung gegenüber der Benzoesäure messenden Faktor a.

Mono-[2]) und Dinitroderivate[3]) der Benzoesäure			100 k	a
COOH	NO_2	NO_2		
1	2		0,616	92
1	3		0,034 5	5
1	4		0,039 6	6
1	2	6	8,15	1217
1	2	5	2,64	394
1	2	4	3,85	575
1	2	3	1,44	215
1	3	5	0,163	24
1	3	4	0,163	24

Die ortho-Mononitrosäure ist über 15mal stärker als ihre Isomeren und immer noch nahezu viermal stärker als diejenigen Dinitrosäuren, in denen keine Orthostellung vorkommt. Die 2,6-Dinitrosäure, in der an

[1]) Bethmann, Ph. Ch. 5 397 (1890).
[2]) Ostwald, Ph. Ch. 3, 259 (1889). — Schaller, Ph. Ch. 25, 519 (1898).
[3]) Sirks, R. 27, 207 (1908). C. 1908, II, 52.

allen beiden Orthostellungen Substituenten haften, überragt weitaus nicht nur die Mono- sondern auch sämtliche übrigen Dinitrosäuren. Die Konstanten derjenigen Dinitrosäuren, bei welchen die drei am Benzolring besetzten Plätze einander nicht benachbart sind, lassen sich, wenigstens der Größenordnung nach, mit Hilfe der Faktoren *a* durch einfache Multiplikation aus den Konstanten der Monosäuren berechnen. So ergibt sich für die 2,4-Dinitrosäure, weil die Faktoren für die ortho- und para-Monoderivate 92 und 6 betragen, daß sie etwa 92 × 6 oder 552 mal stärker als die Benzoesäure sein müßte. Diese Zahl liegt in der Tat nahe bei dem beobachteten Werte, der sich auf 575 beläuft.

Die Meta- und die Parastellung fügen sich außer dem Nachweis, daß sie der Orthostellung weit unterlegen sind, keiner allgemeinen Regel, und je nach der Natur des Substituenten ist bald die eine, bald die andere wirksamer. Während in den Nitrobenzoesäuren die Parastellung die Oberhand hat, trifft dies in den Oxybenzoesäuren für die Metastellung zu. Das hier als Substituent funktionierende Hydroxyl wirkt merkwürdigerweise von der Parastellung aus überhaupt nicht verstärkend; ganz im Gegenteil drückt es, wie Ostwald[1]) fand, den sauren Charakter be-

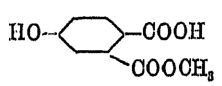
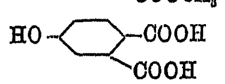
Oxyderivate der Benzoesäure[1])				100 *k*	*a*
COOH	OH	OH	OH		
1	2			0,106[2])	15,8
1	3			0,008 33[2])	1,2
1	4			0,002 85[3])	0,4
1	2	6		5,0	750
1	2	5		0,108	16,1
1	2	4		0,049 6[4])	7,4
1	2	3		0,114	17,0
1	3	5		0,009 1	1,4
1	3	4		0,003 3	0,5
1	2	4	6	2,1	310
1	2	3	4	0,055	8,2
1	3	4	5	0,003 85[3])	0,6

[1]) Ph. Ch. 3, 247 (1889).
[2]) Euler Ph. Ch. 21, 265 (1896).
159 (1910).

trächtlich herab und vermag diese Eigenart sogar noch in den Polyoxysäuren zu bewahren.

Daß in diesen Verbindungen das Para-Hydroxyl seine erniedrigende Wirkung überall voll entfaltet, ersieht man am besten aus der Tatsache, daß die Ostwaldsche Faktorenregel gut stimmt. So berechnet sich der Faktor *a* für die Pyrogallolkarbonsäure zu $15{,}8 \times 1{,}2 \times 0{,}4 = 7{,}6$, während der Versuch die naheliegende Zahl 8,2 ergibt. Eine Ausnahme bildet die β-Resorcylsäure, die wohl nur infolge der Orthostellung ihrer beiden Hydroxyle etwa dreimal stärker ist, als die Rechnung erwarten läßt; mit ihr harmoniert aber andererseits die Phloroglucinkarbonsäure sehr gut, denn durch den Eintritt des Para-Hydroxyls sinkt die Dissoziationskonstante von 5,0 auf 2,1, erniedrigt sich also ganz normal im Verhältnis 1 : 0,4.

Auch wenn das Hydroxyl in die Parastellung weniger einfach zusammengesetzter Säuren eintritt, drückt es die Konstante, freilich in wechselndem Betrage, herab. Haftet es dagegen zusammen mit dem Karboxyl in einer Seitenkette, so verstärkt es und zwar in ähnlicher Weise wie in rein aliphatischen Verbindungen. Bei den nachstehend aufgeführten Beispielen bedeutet *a* das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der hydroxylhaltigen und der entsprechenden hydroxylfreien Säure.

Oxykarbonsäuren		100 *k* OH-haltige Säure	100 *k* OH-freie Säure	*a*
Mandelsäure[1]	$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	0,042 9	0,005 02	8,5
Tropasäure[2]	$CH_2(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$	0,007 50	0,004 25	1,8
Phloretinsäure[2]	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$	0,002 03	0,004 25	0,5
Hydro-p-cumarsäure[2]	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$	0,001 78	0,002 27	0,8
p-Oxyzimtsäure[3]	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$	0,002 34	0,003 81	0,6
Allo-p-oxyzimtsäure[3]	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOH$	0,008 44	0,014 10	0,6
4-Oxyphthalsäure-2-methylester[4]		0,020 5	0,065 6	0,3
4-Oxyphthalsäure[4]		0,120	0,126	1,0

[1]) White u. Jones, Am. 44, 159 (1910).
[2]) Ostwald, Ph. Ch. 3, 272 (1889).
[3]) Roth u. Stoermer, B. 46, 266 (1913).
[4]) Wegscheider, M. 23. 316, 357, 405 (1902).

In der 4-Oxyphthalsäure ist das Hydroxyl zugleich para- und metaständig und die von diesen beiden Stellungsarten ausgehenden und einander entgegengesetzten Einflüsse paralysieren sich hier gegenseitig so, daß der Eintritt des Hydroxyls eine wesentliche Aenderung des sauren Charakters nicht mehr hervorzurufen vermag. Wird das metaständige Karboxyl durch Veresterung ausgeschaltet, so gewinnt die Parastellung freie Hand, und das Hydroxyl deprimiert wieder stark.

Der Fall, daß auch die Orthostellung erniedrigend wirkt, also ihren ganzen Nimbus einbüßt, tritt bei Derivaten der Zimtsäure ein. Ostwald[1]) hat beobachtet, daß die o-Cumarsäure schwächer als die Stammsubstanz und nur etwa ebenso stark wie die p-Verbindung ist. Aus neueren Untersuchungen[2]) geht hervor, daß bei der Zimtsäure außer dem Hydroxyl auch die Alkoxyle gegen die allgemeine Regel verstoßen.

§ 135. **Der Wirkungsgrad von Substituenten bei den aromatischen Säuren.** Hätte man allein nach dem Ort am Kohlenstoffskelett die Wirksamkeit eines Substituenten zu beurteilen, so wäre zu erwarten, daß die Orthoderivate der β-Reihe aliphatischer Säuren entsprächen. Der große Vorzug, den die Orthostellung genießt, widerlegt diesen Gedanken von Grund aus und beweist dafür eine spezifische Mitwirkung des Benzolkerns. In die Wirkungsweise der Substituenten spielen also andere Momente wie in der Fettreihe herein; sie verändern selbstverständlich den Wirkungsgrad, und in das ganze Bild nisten sich prinzipielle Verschiebungen ein. Es sei dies zunächst an Orthoderivaten der Benzoesäure gezeigt, wobei wieder der Verstärkungsfaktor a als Maßstab des Wirkungsgrades diene.

Die Faktoren a sind im allgemeinen kleiner als bei den Derivaten der Essigsäure und größer als bei den β-Derivaten der Propionsäure. Die hohe Wirksamkeit der Nitrogruppe ist erhalten geblieben, und auch der das Radikal der Schwefelsäure bergende Rest SO_2NH_2 steht weit obenan. Die Unterschiede zwischen den Halogenen haben sich verwischt; sie wirken aber alle noch ziemlich kräftig und zwar etwa wie das Karboxyl. An Einfluß gewonnen haben das Methyl und das Hydroxyl, deren Wirkungsgrad rund doppelt so groß wie in der Essigsäurereihe ist; verloren hat hingegen das Methoxyl, das im Vergleich zu den anderen Substituenten einen etwa viermal zu kleinen Wert ergibt. Gewaltig heraufgemacht hat sich die Aminogruppe, deren Wirkungsgrad auf das 10000-fache gestiegen ist.

Verschiedene dieser besonderen Einflüsse treten in der Meta- und der Parareihe nicht hervor und gehen daher zweifellos nur auf Kosten

[1]) Ph. Ch. 3, 277 (1889).
[2]) Roth u. Stoermer, B. 46, 266 (1913).

o-Derivate der Benzoesäure	Substituent	100 k	a
o-Toluylsäure	CH_3	0,013 0	1,9
Anthranilsäure[1])	NH_2	0,001 06	0,2
Acetylanthranilsäure[2]) . . .	$NH(COCH_3)$	0,023 6	3,5
Salicylsäure[3])	OH	0,106	15,8
Acetylsalicylsäure[2])	$O(COCH_3)$	0,033 3	5,0
Salicylsäuremethyläther[2]) . .	OCH_3	0,008 15	1,2
Phthalsäure	COOH	0,126	18,8
Phthalsäureäthylester[4]) . . .	$COOC_2H_5$	0,055 1	8,2
Phthalamidsäure[2])	$CONH_2$	0,016 0	2,4
o-Benzoyl-benzoesäure[5]) . . .	COC_6H_5	0,037	5,5
o-Jodbenzoesäure[6])	J	0,137	20
o-Brombenzoesäure[2])	Br	0,145	22
o-Chlorbenzoesäure[2])	Cl	0,132	20
o-Nitrobenzoesäure	NO_2	0,616	92
o-Sulfaminbenzoesäure[7]) . .	SO_2NH_2	0,206	31

der Orthostellung. In diesen anderen Reihen ist das Material, da die Körper häufig zu wenig wasserlöslich sind, oft unsicher und ziemlich lückenhaft; gewisse Einblicke sind aber, wie nachfolgende Tabelle zeigt, doch möglich.

Alle Wirkungsgrade, mit Ausnahme desjenigen für die Aminogruppe, sind bedeutend kleiner geworden. Das Hydroxyl drängt sich nicht mehr vor und fällt wie auch seine Abarten, gegenüber denen es sich jetzt richtig einordnet, in der Parareihe sogar viel zu tief ab; noch nicht einmal an den der Alkyle reicht hier sein Wirkungsgrad heran. In der Metareihe verhalten sich, das Fluor eingeschlossen, die Halogene wieder nahezu gleich und stellen sich wie sonst das Cyan und die Nitrogruppe an die Spitze; gegen die Regel gesellt sich aber den letzteren diesmal noch das Karboxyl hinzu.

1) Lundén, Ph. Ch. **54**, 532 (1906).
2) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).
3) Euler, Ph. Ch. **21**, 257, (1896).
4) Walker, Soc. **61**, 705 (1892); Ph. Ch. **11**, 127 (1893).
5) H. Meyer, Wien. Ber. **116**, 1143 (1907).
6) Schaller, Ph. Ch. **25**, 522 (1898).
7) Hantzsch u. Vögelen, B. **34**, 3159 (1901).

Substituent	meta-Reihe		para-Reihe	
	100 k	a	100 k	a
CH_3	0,005 70	0,9	0,004 51	0,7
$CH(CH_3)_2$	—	—	0,005 0[1]	0,7
NH_2	0,001 63[2]	0,2	0,001 21[3]	0,2
$NH(COCH_3)$	0,008 5[1]	1,3	0,005 17[1]	0,8
OH	0,008 33	1,2	0,002 85	0,4
$O(COCH_3)$	0,009 86[1]	1,5	0,004 22[1]	0,6
OCH_3	—	—	0,003 2[1]	0,5
COOH	0,028 7[1]	4,3	—	—
Br	0,013 7[1]	2,0	—	—
Cl	0,015 5[1]	2,3	0,009 3[1][4]	1,4
F	0,013 6[1]	2,0	—	—
CN	0,019 9[1]	3,0	—	—
NO_2	0,034 5	5,1	0,039 6	5,9
SO_2NH_2	—	—	0,025 6[5]	3,8

§ 136. **Die Dissoziationskonstanten der Phenole.** Die Leitfähigkeit der Phenole, die nicht nur bei den ein- sondern auch bei den mehrwertigen Vertretern der Reihe sehr schlecht ist, läßt sich durch Einführung stark elektronegativer Substituenten wesentlich verbessern und kann so hinaufgeschraubt werden, daß die Grenze, wo noch Dissoziationskonstanten berechenbar sind, überschritten wird. So verwandelt der Eintritt von drei Nitrogruppen das Phenol in die Pikrinsäure und das Resorcin in die Styphninsäure, in Substanzen, die zu den kräftigsten organischen Säuren gehören. Rothmund und Drucker[6]) schließen aus Verteilungsversuchen mit Wasser und Benzol, daß die Konstante 100k der Pikrinsäure 16,4 beträgt.

[1]) Ostwald, Ph. Ch. **3**, 418 (1889).

[2]) Cumming, Ph. Ch. **57**, 574 (1907).

[3]) White u. Jones, Am. **44**, 159 (1910).

[4]) Die Angabe von Schaller, Ph. Ch. **25**, 522 (1898), wonach k über 10mal größer wäre, beruht wohl auf einem Druckfehler und dürfte sich auf die ortho-Säure beziehen.

[5]) Hantzsch u. Vögelen, B. **34**, 3160 (1901).

[6]) Ph. Ch. **46**, 841 (1903). Die Angabe bezieht sich auf die Temperatur von 18°.

Einerseits weil angesichts des geringen Leitvermögens die Beobachtungen häufig nicht genügend genau, andererseits weil viele gut leitenden Substanzen aus einem andern Grund auszuscheiden sind, schrumpft das zu Betrachtungen brauchbare Tatsachenmaterial eng zusammen. Von der Ausscheidung betroffen werden sämtliche Oxykarbon- und Oxysulfosäuren mit kernständigem Hydroxyl, denn sie alle verdanken den sauren Charakter nicht dem phenolischen Hydroxyl, sondern einer anderen viel stärker sauren Gruppe. Wird diese durch Veresterung ausgeschaltet, so geht die Leitfähigkeit ganz gewaltig zurück. So fällt z. B. die hohe Konstante der Salicylsäure im Methylester auf einen Wert herab, der noch kleiner ist als der des Phenols und nur etwa ein Zehntel desselben beträgt[1]).

Die in nachstehender Tabelle aufgezählten Konstanten sind nur zum Teil aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt worden. Sie entstammen hydrolytischen Versuchen, denn nach Lundén[2]) haben alle älteren Messungen an Elektrolyten mit Dissoziationskonstanten kleiner als 10^{-8} zu unrichtigen Konstanten geführt.

Phenole[3])		k
Phenol	$HO \cdot C_6H_5$	$1{,}09 \times 10^{-10}$
p-Chlorphenol	$HO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$	$4{,}1 \times 10^{-10}$
p-Cyanphenol	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CN$	$1{,}3 \times 10^{-8}$
p-Nitrophenol[4]) . . .	$HO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	$7{,}0 \times 10^{-8}$
o-Chlorphenol	$HO \cdot C_6H_4Cl$	$7{,}7 \times 10^{-10}$
2,4-Dichlorphenol . . .	$HO \cdot C_6H_3Cl_2$	$1{,}3 \times 10^{-8}$
2,4,6-Trichlorphenol . .	$HO \cdot C_6H_2Cl_3$	$2{,}6 \times 10^{-8}$

Der saure Charakter wächst beim Uebergang vom Chlor- über das Cyan- zum Nitroderivat in der gewohnten Weise. Er erhöht sich ferner mit zunehmender Anzahl der Substituenten, reicht aber selbst im Trichlorphenol noch nicht an das p-Nitrophenol heran. Diese Tatsache ist ein weiterer Zeuge für die große Ueberlegenheit der Nitrogruppe, dank welcher die Nitrophenole der exakten Messung viel leichter zugänglich werden. Die nachfolgenden Zahlen, die sich auf Mono- und Dinitroderivate beziehen, sind alle aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleitet.

[1]) Goldschmidt u. Scholz, B. **40**, 639 (1907).
[2]) Ph. Ch. **54**, 559 (1906).
[3]) Die Chlor- und Cyanderivate nach Hantzsch, B. **32**, 3066 (1899).
[4]) Lundén, Ph. Ch. **70**, 253 (1910).

Mono- und Dinitrophenole	Stellung der Substituenten	100 k
o-Nitrophenol[1]	1:2	$6{,}8 \times 10^{-6}$
m-Nitrophenol[2]	1:3	$5{,}3 \times 10^{-7}$
p-Nitrophenol[2]	1:4	$7{,}0 \times 10^{-6}$
β-Dinitrophenol[3]	1:2:6	0,017 4
α-Dinitrophenol	1:2:4	0,008 0
s-Dinitrophenol	1:2:3	0,001 2
γ-Dinitrophenol	1:2:5	0,000 70
δ-Dinitrophenol	1:3:4	0,000 37
vic.-Nitroresorcin	1:3:2	0,001 3
as.-Nitroresorcin	1:3:4	0,000 12

In diesen Zahlen sprechen sich Gegensätze aus, die an das Verhalten der Derivate der Benzoesäure erinnern. Wieder ist die Orthostellung bevorzugt. Während in den Mononitrokörpern die Parastellung ihr noch Konkurrenz macht, überwiegt ihr Einfluß in den Dinitrophenolen und Nitroresorcinen in voller Deutlichkeit, und in beiden Stoffklassen hat dasjenige Isomere die höchste Konstante, in welchem nicht bloß eine sondern zwei Orthostellungen besetzt sind. Weitaus am schwächsten wirkt die Metastellung; das m-Nitrophenol hat eine über 10mal kleinere Konstante als die ortho-Verbindung, und ähnliches zeigt sich bei den Dinitrophenolen[4]).

§ 137. **Die Leitfähigkeit der Basen.** Wie die Säuren so gehorchen auch die Basen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, aber gleichfalls nur unter der Voraussetzung, daß sie schwache Elektrolyte sind. Die quartären Basen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons sind so stark wie die kaustischen Alkalien und schon bei mäßiger Verdünnung fast völlig dissoziiert. Von Bredig[5]) ist dies für das Tetramethyl- und für das Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd nachgewiesen worden, ferner für das Tetramethyl-phosphoniumhydroxyd, das Tetramethyl-arsoniumhydroxyd und das Tetramethyl-stiboniumhydroxyd. Stark negativierende Veränderungen der Alkyle setzen die Leitfähigkeit nicht

[1]) Holleman, R. **21**, 444 (1902).
[2]) Lundén, Ph. Ch. **70**, 253 (1910).
[3]) Die Dinitrophenole und Nitroresorcine nach Bader, Ph. Ch. **6**, 298 (1890).
[4]) Weitere Untersuchungen über die sauren Eigenschaften der Phenole siehe Thiel u. Römer, Ph. Ch. **63**, 711 (1908).
[5]) Ph. Ch. **13**, 299 (1894).

merklich herab. Beweise hierfür sind das Neurin $(C_2H_3)(CH_3)_3N \cdot OH$, welches ein ungesättigtes, also negatives Alkyl enthält, und das Jodmethyl-trimethyl-ammoniumhydroxyd $(CH_2J)(CH_3)_3N \cdot OH$, in welches ein Halogenatom Eingang gefunden hat.

Alle diese Basen sind so stark, daß eine Dissoziationskonstante sich nicht mehr berechnen läßt. Wie Bredig gefunden hat, reihen sich ihnen das Triäthyl-sulfoniumhydroxyd $(C_2H_5)_3S \cdot OH$ und das Trimethyl-telluroniumhydroxyd $(CH_3)_3Te \cdot OH$ an, während die Zinn- und Quecksilberbasen sich weit von ihnen entfernen und zu den schwächsten Elektrolyten gehören. Das Trimethyl-zinnhydroxyd hat eine Konstante, deren Wert ungefähr $1{,}7 \times 10^{-7}$ beträgt.

Die Mehrzahl der organischen Basen sind Amine, also Verbindungen, die erst in Berührung mit Wasser und durch Addition desselben die Hydroxydform annehmen. In der Lösung ist neben der Ammoniumhydroxydform und deren Ionen noch freies unverändertes Amin und nach Hantzsch und Sebaldt[1]) auch hydratisiertes Amin vorhanden. Die aus der Leitfähigkeit nach der Ostwaldschen Formel berechnete Konstante mißt also keineswegs die Dissoziation und die Stärke der in der Lösung befindlichen Ammoniumbase, sondern birgt in sich noch die Einflüsse des Gleichgewichts zwischen dem Amin und dieser Base. Dieses Zusammenwirken zweier verschiedener, von einander unabhängiger und einzeln bis jetzt kaum erforschter Faktoren verschleiert natürlich Regelmäßigkeiten, und wenn man annimmt, daß die Hydroxydform ein kaustisches Alkali und völlig dissoziiert sei, so hat die Konstante mit der elektrolytischen Spaltbarkeit der wahren Base überhaupt gar nichts zu tun und kennzeichnet lediglich die Verwandtschaftskräfte zwischen Wasser und Amin. Wie dem aber auch sein mag, der rein praktische Standpunkt, daß die Konstante die Hydroxylionenerzeugung und damit die basischen Auswirkungen des Amins charakterisiere, wird von diesen theoretischen Erwägungen nicht erschüttert. In diesem Sinne ist man vollauf berechtigt, je nach den Werten der Konstanten von starken oder schwachen Aminbasen zu reden.

Die Hauptuntersuchung über die Leitfähigkeit von Aminen stammt von Bredig[2]), der das Hervortreten verschiedener Beziehungen feststellte. Die Muttersubstanz aller Amine, das Ammoniak, ist eine ziemlich schwache Base, deren Konstante ungefähr von derselben Größenordnung wie die der Essigsäure ist. Einführung eines Alphyls verstärkt weit über das Zehnfache.

Die Konstanten der primären aliphatischen Amine unterscheiden sich nur wenig von einander, und bestimmte Einflüsse des Molekulargewichts

[1]) Ph. Ch. **30**, 291 (1899).
[2]) Ph. Ch. **13**, 288 (1894).

Primäre Amine		100 k[2])
Ammoniak	$H \cdot NH_2$	0,002 3
Methylamin	$CH_3 \cdot NH_2$	0,050
Aethylamin	$C_2H_5 \cdot NH_2$	0,056
Propylamin	$C_3H_7 \cdot NH_2$	0,047
Isopropylamin	$(CH_3)_2CH \cdot NH_2$	0,053
Isobutylamin	$(CH_3)_2CHCH_2 \cdot NH_2$	0,031
Sek. Butylamin	$(C_2H_5)(CH_3)CH \cdot NH_2$	0,044
Tert. Butylamin	$(CH_3)_3C \cdot NH_2$	0,034
Isoamylamin	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2 \cdot NH_2$	0,050

und der Isomerie lassen sich nicht erkennen. Eine merkwürdige Regel tritt hervor, wenn man auch das zweite und dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks durch Alphyle ersetzt. *Die sekundären Amine sind am stärksten basisch.* Die primären und tertiären Amine mit denselben Alkylen sind bedeutend schwächer und stehen einander näher. Bei den Anfangsgliedern, den Methylderivaten, prägt sich die Regel noch nicht so aus wie bei den Homologen, weil das Trimethylamin auffallend schwach ist.

Einfluß der Alkylierung	100 k	Einfluß der Alkylierung	100 k
Methylamin	0,050	Propylamin	0,047
Dimethylamin	0,074 5	Dipropylamin	0,102
Trimethylamin	0,007 4	Tripropylamin	0,055
Aethylamin	0,056	Isobutylamin	0,031
Diäthylamin	0,126	Diisobutylamin	0,048
Triäthylamin	0,064	Triisobutylamin	0,026
Methyl-diäthylamin . .	0,027		

Ungesättigte Alkyle erniedrigen die Konstante; das Allylamin ist achtmal schwächer als das Propylamin. Aromatische Radikale, die unmittelbar an der Aminogruppe haften, üben eine gewaltige Depression aus; rücken sie vom Stickstoffatom ab, so ist ihre Wirkung viel weniger

[1]) Nach Davidson u. Hantzsch, B. 31, 1633 (1898), sind diese Werte etwas zu hoch, weil Bredig für die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxylions eine zu kleine Zahl benützte.

durchgreifend. Dieser schädigende Einfluß der Aryle hängt mit ihrem negativen Charakter zusammen und wird noch gestärkt, wenn man Säureradikale, z. B. die Nitrogruppe in sie einführt. Anilin, seine Homologen und die Nitraniline sind so schwach, daß man ihre Konstante aus Leitfähigkeitsversuchen nicht mehr ermitteln kann[1]).

Amine		100 *k*
Allylamin	$CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$	0,005 7
Benzylamin	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$	0,002 4
Dimethylbenzylamin[2])	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$	0,001 05
Anilin	$C_6H_5 \cdot NH_2$	$4{,}6 \cdot 10^{-8}$
p-Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
m-Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$6{,}1 \cdot 10^{-8}$
o-Toluidin	$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$
p-Nitranilin	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
m-Nitranilin	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$4 \cdot 10^{-10}$
o-Nitranilin	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$
Piperidin	$(CH_2)_5NH$	0,158
Pyridin[2])[3])	$(CH)_5N$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$

Von Interesse ist der Vergleich des Piperidins mit dem Pyridin. Das erstere ist eine sekundäre Base, die sich ihrer Konstante nach etwa dem Diäthylamin an die Seite stellt. Das letztere, das aus ihm durch Wasserstoffabspaltung entsteht, verhält sich in keiner Weise als analoge tertiäre Base, sondern ist mehr als 100 000mal schwächer. Diese Tatsache spricht für tiefgreifende funktionelle Umänderungen des Aminstickstoffs beim Uebergang von dem einen zu dem anderen.

Die Diamine sind nicht stärker basisch als die Monamine, und das Anfangsglied der Reihe, das eigentliche noch zu den anorganischen Verbindungen gehörende Hydrazin ist sogar sehr schwach. Sowohl bei diesem als auch bei den Homologen ist überall nur die erste Stufe der Dissoziation merklich. Je weiter die beiden Aminogruppen von einander entfernt sind, desto stärker werden die Basen, während doch unter der naheliegenden Annahme gegenseitiger Verstärkung der beiden Gruppen das

1) Lundén, Ph. Ch. **54**, 560 (1906).
2) Goldschmidt u. Salcher, Ph. Ch. **29**, 89 (1899).
3) Lundén, Journ. de Chim. physique **5**, 574 (1907).

Gegenteil zu erwarten gewesen wäre. Bredig erklärt diesen Befund durch die Hydratisierung der zweiten Aminogruppe, welche in der Form $NH_3(OH)$ vorliege und durch das so geschaffene Hydroxyl negativierend wirke. In dem Maße als die zweite von der ersten Aminogruppe abrückt, läßt diese schädigende, negativierende Wirkung des Hydroxyls nach und wird die Base stärker.

Diamine		100 k
Hydrazin	$NH_2 \cdot NH_3(OH)$	0,000 3
Aethylendiamin	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3(OH)$	0,008 5
Trimethylendiamin . . .	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3(OH)$	0,035
Tetramethylendiamin . .	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3(OH)$	0,051
Pentamethylendiamin . .	$NH_2 \cdot CH_2 . CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_3(OH)$	0,073
Piperazin	$HN<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH_2(OH)$	0,006 4

Ein Diamin, das sich als äußerst kräftige Base betätigt, ist das Guanidin $NH : C(NH_2)_2$. Die Lösungen dieses Stoffes sind bereits so alkalisch, daß sich keine Konstante mehr ergibt. Die Sonderstellung des Guanidins hängt offenbar mit der Gegenwart der doppeltgebundenen Iminogruppe zusammen.

§ 138. **Die Eigenleitfähigkeit und das Ionisierungsvermögen organischer Verbindungen.** Die Eigenleitfähigkeit organischer Substanzen, die im allgemeinen sehr gering ist, hängt vom Grade der Reinheit ab und verschlechtert sich, je mehr Sorgfalt auf die Reinigung verwendet wird. Alle Angaben über sie sind keine festliegenden Zahlen, sondern nur die niedersten Werte, die erreicht werden konnten. Besondere Versuche, durch Reinigungsverfahren die Eigenleitfähigkeit möglichst weit herunterzudrücken, sind von Walden[1]) ausgeführt worden, der bei dieser Gelegenheit zugleich auch einen Ueberblick über die gesamte ältere diesbezügliche Literatur gibt.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenderivate sind so schlechte Leiter, daß man sie praktisch als Isolatoren betrachten darf; nach Patten[2]) ist deren spezifische Leitfähigkeit kleiner als 2×10^{-8}. Die Aether verhalten sich ebenso, und nach Kohlrausch[3]) ist die spezifische Leitfähigkeit des Aethyläthers kleiner noch als $0{,}8 \times 10^{-8}$. Von den aliphatischen Aminen wurde das Amylamin von Kahlenberg und Ruhoff[4]

[1]) Ph. Ch. 46, 103 (1903); 54, 129 (1906).
[2]) Journ. of Phys. Chem. 6, 568 (1902).
[3]) Pogg., Ergänzungsband 8, 13 (1878).
[4]) Journ. of Phys. Chem. 7, 254 (1903).

untersucht, die auf einen Wert niedriger als $8{,}2 \times 10^{-8}$ schließen. Beispiele von etwas weniger schlecht leitenden Stoffen zählt folgende Tabelle auf; die Angaben beziehen sich auf 25° und sind der Untersuchung Waldens entnommen.

	$\varkappa_{25} \times 10^6$
Methylalkohol	0,74
Aethylalkohol	0,108
Glykol	0,303
Ameisensäure[1]	15
Essigsäure	0,086
Thioessigsäure	3,98
Essigsäureanhydrid	0,476
Acetylchlorid	0,421
Aethylacetat[2]	0,45
Aethylbenzoat[3]	0,18
Dimethylmalonat	0,120
Aethylnitrat	0,053
Dimethylsulfat	0,309
Diäthylsulfat	0,263
Trimethylborat	0,62
Formamid	38,7

	$\varkappa_{25} \times 10^6$
Acetaldehyd (bei 0°)	1,20
Propionaldehyd	0,849
Benzaldehyd	0,16
Aceton	0,227
Acetylaceton	15,9
Acetonitril	0,193
Propionitril	0,085
Benzonitril	0,052
Cyanessigsäuremethylester	0,440
Cyanessigsäureäthylester	0,193
Methylrhodanid	1,46
Aethylrhodanid	1,23
Aethylsenföl	0,126
Nitromethan	0,226
Nitrobenzol	0,113
Nitrosodimethylin	16,15

Aus der Schar hier genannter Stoffe heben sich einige besonders hervor. Es sind dies: Ameisensäure, Formamid, Acetylaceton und Nitrosodimethylin, und Walden nimmt an, daß die verhältnismäßig hohe Eigenleitfähigkeit dieser Stoffe wohl kaum mehr von Verunreinigungen herrühre, sondern ihnen eigentümlich sei.

Auflösung eines Elektrolyten kann die Leitfähigkeit einer organischen Flüssigkeit weitgehend verbessern und sie auf dieselbe Höhe bringen wie bei wäßrigen Lösungen. Die als Lösungsmittel dienenden Substanzen zeigen dabei ein sehr verschiedenartiges Verhalten und selbst solche, die eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit besitzen, können zu guten Leitern

[1]) Novàk, Phil. Mag. [5] 44, 9 (1897). Diese Angabe bezieht sich auf die Schmelztemperatur von 8,52°.

[2]) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. of Phys. Chem. 3, 27 (1899).

[3]) Lincoln, Journ. of Phys. Chem. 3, 465 (1899).

werden. Walden benützt für diese Untersuchungen ein und denselben Normalelektrolyten und vergleicht die äquivalenten Leitfähigkeiten miteinander, die derselbe hervorruft. Die Auswahl unter solchen Normalelektrolyten ist nicht groß, weil sie in möglichst vielerlei organischen Stoffen löslich sein sollen, und gerade diese Bedingung trifft für die meisten Salze nicht zu. Als brauchbar hat sich namentlich das Tetraäthylammoniumjodid erwiesen, das z. B. dem Aceton einen Grenzwert Λ_∞ des äquivalenten Leitvermögens erteilt, der größer als der des Wassers ist und etwa das Doppelte beträgt. Nicht alle organischen Flüssigkeiten verhalten sich in diesem Sinne; das Tetranitromethan bleibt auch in Gegenwart des Elektrolyten ein Isolator und weicht hierin merkwürdigerweise völlig vom Mononitromethan ab, das zu einem guten Leiter wird.

Für einen gegebenen gelösten binären Elektrolyten ist das Produkt aus dem Grenzwert Λ_∞ und der inneren Reibung η_∞ des reinen Solvens eine nahezu konstante Größe, die von der Natur des Solvens und von der Temperatur (zwischen 0° und 25°) unabhängig ist. Für das Tetraäthylammoniumjodid als Elektrolyten ergeben zahlreiche Lösungsmittel die Beziehung:

$$\Lambda_\infty \eta_\infty = 0{,}700;$$

andere Elektrolyten erteilen der Konstanten andere Werte. Lösungsmittel mit hohem Assoziationsgrad fügen sich dieser übrigens auch theoretisch begründbaren Beziehung nicht.

Tetraäthylammoniumjodid als Elektrolyt		Λ_∞	Dissoziationsgrad γ	
			$V = 100$	$V = 1000$
Wasser	H_2O	112	91 %	98 %
Formamid	$HCO \cdot NH_2$	25	93 %	98 %
Nitromethan	$CH_3 \cdot NO_2$	120	78 %	92 %
Acetonitril	$CH_3 \cdot CN$	200	74 %	90 %
Methylrhodanid	$CH_3 \cdot SCN$	96	77 %	89 %
Glykol	$CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$	8	78 %	89 %
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	40	71 %	88 %
Methylalkohol	$CH_3 \cdot OH$	124	73 %	88 %
Cyanessigsäuremethylester	$CN \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$	29,5	69 %	84 %
Propionitril	$C_2H_5 \cdot CN$	165	65 %	84 %
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$	56,5	61 %	80 %
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	225	50 %	74 %
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	76	58 %	79 %
Acetylchlorid	$CH_3 \cdot COCl$	172	46 %	72 %

Berechnet man nach der für wäßrige Lösungen abgeleiteten Formel den Dissoziationsgrad γ des Elektrolyten, so bekommt man Aufschlüsse über das Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel. Vorstehende Tabelle ist ein Auszug aus Waldens Angaben. Die Temperatur beträgt 25°.

Lösungen mit nahezu gleichen Werten von Λ_∞ weisen verschiedene Dissoziationsgrade auf. Einer großen Leitfähigkeit können relativ kleine Dissoziationsgrade entsprechen und umgekehrt. Große Leitfähigkeit und großen Dissoziationsgrad finden wir vereint im Nitromethan und Acetonitril und so begegnen wir aufs neue einer hervorspringenden Auszeichnung des Cyans und der Nitrogruppe. Der beste Ionisator ist das Formamid, und in dieser Tatsache liegt eine vorzügliche Bestätigung der Ansicht, daß Ionisierungsvermögen und Assoziation in ursächlichem Zusammenhang stehen.

Die dielektrischen Eigenschaften.

§ 139. **Die Dielektrizitätskonstante.** Nach dem Coulombschen Gesetz ziehen sich zwei kleine Körper, die entgegengesetzt elektrisch geladen sind, mit einer Kraft P an, die den Ladungen e_1 und e_2 direkt und dem Quadrat ihres Abstandes r umgekehrt proportional ist. Auch bei gleichbleibender Ladung und unverändertem Abstand ist diese Kraft noch unbestimmt, da sie von dem Medium, in welches die Körper eingebettet sind, abhängt und mit diesem wechselt. Am stärksten ist die Anziehung, wenn sich die Körper im Vakuum befinden; sie verringert sich, aber nur unbedeutend, wenn die Körper in einem Gas lagern, hingegen sehr beträchtlich, wenn dieselben in einer Flüssigkeit oder einem festen Stoffe ruhen. Der mathematische Ausdruck für diese Tatsachen ist die Formel:

$$P = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2},$$

in welcher die Konstante D den Einfluß des die Körper umgebenden nichtleitenden dielektrischen Mediums kennzeichnet. Die Zahl D wird Dielektrizitätskonstante genannt und für das Vakuum gleich Eins gesetzt. Sie ist für alle Stoffe größer als 1. Für Luft nimmt sie den von 1 kaum abweichenden Wert 1,0006 an, und daher ist für unsere Zwecke eine Bezugnahme auf das Vakuum unnötig und genügt eine solche auf Luft.

Zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten bedient man sich eines Kondensators, zwischen dessen beiden Platten oder sonstwie geformten Metallflächen der zu untersuchende Stoff eingebracht wird. Die Dielektrizitätskonstante ist dann gleich dem Verhältnis der Kapazitäten des mit dem Dielektrikum erfüllten und des luftleeren (oder lufthaltigen) Kondensators. Bei leitenden Stoffen versagt natürlich dieses einfache elektrostatische Verfahren, weil die Ladungen der Platten nicht mehr isoliert

sind und sich durch das Medium hindurch ausgleichen würden. Für die Untersuchung von Stoffen mit nur geringer Leitfähigkeit eignet sich die von Nernst[1]) ausgearbeitete Methode, die unter Verwendung einer Wheatstoneschen Brückenkombination, eines Induktoriums und eines Nebenschlusses den störenden Einfluß des Leitvermögens ausschaltet und dieses sogar mitzubestimmen erlaubt. Das Induktorium liefert langsame elektrische Schwingungen, und um auch besser leitende Substanzen untersuchen zu können, greift man zu den viel schnelleren Hertzschen Schwingungen, gegen welche sich auch Halbleiter wie Isolatoren verhalten. Solche Methoden wurden zuerst von Thwing[2]) und später von Drude[3]) beschrieben[4]).

Nach den elektromagnetischen Theorien steht für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten noch ein anderer Weg offen. Elektrische Schwingungen pflanzen sich in den verschiedenen Medien mit ungleicher Geschwindigkeit fort, und das Quadrat des Verhältnisses der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Vakuum (Luft) und im Medium mißt die Dielektrizitätskonstante des letzteren. Drude[3]) hat einen Apparat konstruiert, bei dem elektrische Schwingungen in die zu untersuchende Flüssigkeit eindringen und die darin sich einstelleude Wellenlänge unmittelbar gemessen wird. Die Methode, die mit Wellenlängen von 200 cm und noch viel kleineren arbeitet, eignet sich für Nichtleiter und Halbleiter. Die Resultate hängen von der gewählten Schwingungszahl ab, und je größer diese ist, desto mehr wächst die Dielektrizitätskonstante. Im allgemeinen ist dieses Anwachsen jedoch so gering, daß es bei chemischen Betrachtungen nicht viel ausmacht, ob man mit raschen oder langsamen Schwingungen gearbeitet hat. Immerhin empfiehlt es sich, bei genaueren Vergleichen die Schwingungszahl oder die Wellenlänge, die die Schwingung in der Luft hat, anzugeben. Die Bezeichnung unendliche Wellenlänge wird auf alle die Wellenlängen ausgedehnt, die größer als 10000 cm sind[5]).

In den Fällen anomaler Absorption treten Komplikationen ein und gewinnt die Schwingungszahl höheren Einfluß. Mit zunehmender Schwingungszahl sinkt hier die Dielektrizitätskonstante ab, und zwar unter Umständen ganz bedeutend. So fällt bei der Ameisensäure, wenn man von der Wellenlänge $\lambda = 74$ cm zu $\lambda = 38$ cm übergeht, die Dielektrizitätskonstante von 58,5 auf 55,8. Glyzerin liefert für $\lambda = 200$ cm den Wert 39,1, für $\lambda = 75$ cm nur noch 25,4[6]). Bei Substanzen mit anomaler Ab-

[1]) Ph. Ch. **14**, 622 (1894). — Philip, Ph. Ch. **24**, 18 (1897).
[2]) Ph. Ch. **14**, 286 (1894).
[3]) Ph. Ch. **23**, 267 (1897).
[4]) Siehe auch: Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[5]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 4. Aufl., S. 1212.
[6]) Drude, W. **58**, 1 (1896). Genauer ausgedrückt ist hier nicht der Wert von D, sondern von n^2 gemeint. Vgl. § 145.

sorption, die aber nur bei schnelleren Schwingungen beobachtet wird, darf also auf die Angabe der Wellenlänge nicht verzichtet werden.

Das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Vakuum und im Medium mißt den Brechungsexponenten n des letzteren, und bei den Lichtstrahlen, in welchen wir gleichfalls elektrische Schwingungen, nur sehr schnelle, zu sehen haben, hängt n von der Wellenlänge λ nach der Cauchyschen Formel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

ab. Für unendlich lange Wellen wird n gleich A, und daher könnte vermutet werden, daß zwischen der Dielektrizitätskonstanten und dem Absolutglied der Cauchyschen Formel die Beziehung:

$$D = A^2$$

bestände. Nach Landolt und Jahn[1]) besteht ein solcher Zusammenhang höchstens nur ausnahmsweise. Diese Tatsache ist keineswegs befremdend, denn die Cauchysche Formel ist nur empirisch und für ein Spektralgebiet aufgestellt, das dem hier in Betracht kommenden sehr entlegen ist.

Die Dielektrizitätskonstante hängt von der Temperatur ab; sie verkleinert sich, wenn diese steigt. Wechsel der Aggregatzustände sind mit großen Aenderungen verknüpft. Abegg und Seitz[2]) fanden, daß die großen Konstanten, welche die Alkohole in flüssigem Zustande besitzen, bei tiefen Temperaturen noch sehr stark anwachsen, aber beim Erstarren der Substanz sprungweise auf ganz kleine Werte abfallen. Die Konstante des Aethylalkohols beläuft sich bei 20° auf 25,8, bei 0° auf 28,4 und bei — 120° auf 54,6; die Konstante des gefrorenen Alkohols beträgt jedoch nur noch 2,7. Der glasige Zustand ist dielektrisch keine Fortsetzung des flüssigen, hingegen unterscheiden sich glasiger und kristallisierter Zustand nicht merklich. Walden[3]) beobachtete beim Benzophenon, daß beide Modifikationen in flüssigem Zustande gleiche D-Werte haben und daß beim Durchgang durch die Schmelztemperatur kein Sprung eintritt, daß hingegen beim Erstarren des Stoffes die Dielektrizitätskonstante plötzlich auf etwa ¼ ihres Wertes fällt.

Aus der Clausius-Mosottischen Theorie der Dielektrika folgt, daß der Ausdruck

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{1}{d},$$

in dem d die Dichte der Substanz bedeutet, von Temperatureinflüssen frei und daher konstant sein sollte. Diese Folgerung hat sich nicht be-

[1]) Ph. Ch. **10**, 289 (1892).
[2]) Ph. Ch. **29**, 242, 491 (1899).
[3]) Ph. Ch. **70**, 576 (1910).

stätigt[1]); da sich aber der Ausdruck viel langsamer mit der Temperatur ändert als D selbst, so hat man ihn oder besser noch die Größe

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot V_M$$

zur Ableitung von Gesetzmäßigkeiten heranzuziehen versucht, freilich ohne nennenswerte Erfolge[2]). Es genügt daher, die chemischen Betrachtungen an der Hand von D selbst durchzuführen.

§ 140. **Dielektrophore Gruppen.** Die Dielektrizitätskonstante ist konstitutiv hochempfindlich und verwehrt bis jetzt schon deswegen, weil noch nicht genügend Material untersucht ist, tiefere und umfassendere Einblicke. Zusammenhängende Erfahrungen sind überhaupt bloß bei Flüssigkeiten gesammelt worden. Thwing[3]) glaubte für eine Reihe einfacherer Verbindungen Anzeichen additiven Charakters nachweisen und Atomkonstanten und Gruppenäquivalente ableiten zu können. Nennen wir die Anzahl von Atomen oder Atomgruppen ein und derselben Art im Molekül a_1, a_2 usw., ferner die zugehörigen Konstanten oder Aequivalente D_1, D_2 usw., so gilt nach Thwing:

$$D V_M = a_1 D_1 + a_2 D_2 + \cdots$$

Die Atomkonstanten sind merkwürdigerweise in der Regel dem Atomgewicht annähernd proportional und werden aus letzterem durch Multiplikation mit 2,6 erhalten[4]). Die Gruppenäquivalente befolgen die Regel nicht und nehmen die Proportionalität weit übersteigende Werte an, wie nachstehende sich auf 15° beziehende Zusammenstellung zeigt.

$D_H = 2{,}6$	$D_{(OH)} = 1356$	$D_{(CH_2)} = 41{,}6$
$D_C = 2{,}6 \times 12$	$D_{(CO)} = 1520$	$D_{(CH_3)} = 46{,}8$
$D_O = 2{,}6 \times 16$	$D_{(COH)} = 970$	$D_{(S)} = 2{,}6 \times \frac{32}{2}$
$D_X = 2{,}6 \times M_X$	$D_{(NO_2)} = 3090$	

Für unverzweigte Kohlenwasserstoffe und deren Halogenderivate gälte demnach:

$$D = 2{,}6 \times d,$$

müßte also die Dielektrizitätskonstante der Dichte proportional sein und sich sehr einfach aus dieser berechnen lassen. Wohl stimmen die Thwingschen Angaben mit dieser Gleichung gut überein, zuverlässigere Beobachtungen anderer Forscher ergeben jedoch wesentliche Abweichungen. Wie Walden[5]) betonte, versagen in gewissen Fällen auch die Werte der Gruppenäquivalente; so würde sich für das Tetranitromethan die Di-

[1]) Ratz, Ph. Ch. **19**, 94 (1896). — Walden, Ph. Ch. **70**, 582 (1910).
[2]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 956.
[3]) Ph. Ch. **14**, 297 (1894).
[4]) Der Schwefel macht eine Ausnahme.
[5]) Ph. Ch. **70**, 584 (1910).

elektrizitätskonstante zu 104,3 berechnen, während der Versuch die 50 mal kleinere Zahl 2,1 liefert. Das einzige, das tatsächlichen Bestand hat, ist die Erkenntnis, daß manche Atomgruppen die Dielektrizitätskonstante ganz besonders hoch steigern.

Walden[1]) betrachtet diese Atomgruppen als Träger der dielektrischen Eigenschaften und bezeichnet sie daher als dielektrophore Gruppen (oder Dielektrophore). Zu solchen dielektrophoren Gruppen und auch Elementen sind vornehmlich zu zählen:

I. Sauerstoffhaltige Radikale: OH, NO_2, CO und SO_2.

II. Stickstoffhaltige Radikale: CN (Cyan), SCN (Rhodan), NCS (Isorhodan)[2]).

		Dielektrizitätskonstante
Wasser[3])	$H \cdot OH$	81,1
Methylalkohol[4]) . . .	$CH_3 \cdot OH$	31,2
Aethylalkohol[4]) . . .	$C_2H_5 \cdot OH$	25,8
Aethylenglykol[5]) . .	$(CH_2 \cdot OH)_2$	41,2
Nitromethan	$CH_3 \cdot NO_2$	39,4
Aethylnitrat	$C_2H_5O \cdot NO_2$	19,6
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	21,4
Methylformiat . . .	$H \cdot CO \cdot OCH_3$	8,3
Dimethylsulfat . . .	$SO_2(OCH_3)_2$	55,0
Acetonitril	$CH_3 \cdot CN$	38,8
Propionitril	$C_2H_5 \cdot CN$	27,7
Aethylrhodanid . . .	$C_2H_5 \cdot SCN$	29,6
Aethylsenföl	$C_2H_5 \cdot NCS$	19,7
Aethylbromid . . .	$C_2H_5 \cdot Br$	9,5
Allylbromid	$C_3H_7 \cdot Br$	7,0
Allylchlorid	$C_3H_7 \cdot Cl$	8,2
Methyljodid[3])	$CH_3 \cdot J$	7,1

[1]) Ph. Ch. 70, 584 (1910).

[2]) Walden gliedert diesen stickstoffhaltigen Radikalen noch den Aminrest NH_2 an, den ich hier weggelassen habe, da er keine hohen D-Werte bedingt und sich auch sonst anders verhält.

[3]) Turner, Ph. Ch. 35, 385 (1900). Wasser bei 18° und Methyljodid bei 20,4°.

[4]) Abegg u. Seitz, Ph. Ch. 29, 242 (1899).

[5]) Diese und die folgenden Substanzen nach Walden, Ph. Ch. 70, 573 (1910).

III. Die Halogene: F, Cl, Br, J.

Dies sind durchweg Kombinationen polyvalenter Atome untereinander oder die Halogene, also Gruppen und Elemente, die negativ sind und auch die Assoziation begünstigen. Welch hohe Werte der Dielektrizitätskonstanten namentlich die sauerstoff- und stickstoffhaltigen Radikale hervorrufen können, lehren vorstehende einfache Verbindungen derselben. Die Zahlen beziehen sich auf Beobachtungen mit unendlicher Wellenlänge und auf die Temperatur von 20°.

Ein gewisser Zusammenhang mit der Assoziation ist unverkennbar, denn die Hydroxylverbindungen, Nitroderivate und Nitrile haben weit höhere Dielektrizitätskonstanten als die Halogenide. Für das Zustandekommen der hohen Werte genügt die alleinige Gegenwart einer dielektrophoren Gruppen noch nicht, und Verbindungen, welche mehrere solcher Gruppen enthalten, zeichnen sich sogar umgekehrt durch auffallend niedrige Werte aus, durch Werte, die annähernd so klein sind wie die der dielektrophorfreien Kohlenwasserstoffe.

		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Tetranitromethan[1] . .	$C(NO_2)_4$	23°	2,13
Tetrachlorkohlenstoff[2] .	CCl_4	18°	2,25
Hexan[3]	C_6H_{14}	17°	1,88
Benzol[2]	C_6H_6	18°	2,29

Walden schließt hieraus, daß die Wirkung eines Dielektrophors erst dann zur Beobachtung gelangt, wenn neben diesem noch eine andere Atomgruppe oder ein anderes Element im Molekül vorhanden ist. Er nennt diese anderen Elemente oder Atomgruppierungen Dielektrogene und spricht das Wasserstoffatom und die Alkyle als solche an. Es sind dies Elemente und Radikale, die man gewöhnlich als positiv bezeichnet, und *eine Verbindung wird nur dann eine erhebliche Dielektrizitätskonstante besitzen können, wenn in dem elektrochemischen Charakter der sie zusammensetzenden Elemente und Gruppen eine Gegensätzlichkeit vorliegt.* Der Gegensatz besteht beim Wasser H—O—H und bei der Blausäure H—CN, deren Konstante in der Tat einen extrem hohen Wert, nämlich

¹) Walden, Ph. Ch. 70, 580 (1910).
²) Turner, Ph. Ch. 35, 385 (1900).
³) Nernst, Ph. Ch. 14, 659 (1894).

Homologe		Temperatur	Dielektrizitäts-konstante
Hexan[1]	C_6H_{14}	14,2°	1,86
Oktan	C_8H_{18}	13,8°	1,93
Dekan	$C_{10}H_{22}$	13,8°	1,97
Aethylbromid[2]	C_2H_5Br	20°	9,5
Propylbromid[3]	C_3H_7Br	19,6°	7,22
Butylbromid[3]	C_4H_9Br	19,8°	6,60
Isoamylbromid[3]	$C_5H_{11}Br$	17,6°	6,10
Methyljodid[4]	CH_3J	20,4°	7,1
Butyljodid[3]	C_4H_9J	20,4°	5,55
Oktyljodid[3]	$C_8H_{17}J$	20,1°	4,92
Cetyljodid[3]	$C_{16}H_{33}J$	20,2°	3,37
Methylacetat[5]	$CH_3CO_2CH_3$	20°	7,03
Aethylacetat[5]	$CH_3CO_2C_2H_5$	20°	5,85
Propylacetat[5]	$CH_3CO_2C_3H_7$	19°	5,65
Butylacetat[5]	$CH_3CO_2C_4H_9$	19°	5,00
Amylacetat[5]	$CH_3CO_2C_5H_{11}$	19°	4,79
Ameisensäure[3]	HCO_2H	18,5°	47,87
Essigsäure[3]	CH_3CO_2H	18°	6,05
Propionsäure[3]	$C_2H_5CO_2H$	18,5°	3,12
Buttersäure[3]	$C_3H_7CO_2H$	18,5°	2,83
Valeriansäure[3]	$C_4H_9CO_2H$	18,4°	2,65
Acetonitril[6]	CH_3CN	20°	35,8
Propionitril[6]	C_2H_5CN	20°	27,2
Butyronitril[7]	C_3H_7CN	21°	20,3
Valeronitril[7]	C_4H_9CN	21°	17,4
Capronitril[7]	$C_5H_{11}CN$	22°	15,5

[1]) Die Kohlenwasserstoffe für $\lambda = \infty$ nach Landolt u. Jahn, Ph. Ch. **10**, 289 (1892).
[2]) Walden, Ph. Ch. **70**.
[3]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[4]) Turner, Ph. Ch. **35**, 385 (1900).
[5]) Drude, Ph. Ch. **23**, 309 (1897). $\lambda = 73$ cm.
[6]) Walden, Ph. Ch. **46**, 103 (1903). $\lambda = 73$.
[7]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.

§ 141. **Einfluß der Homologie und Metamerie.** Eine großangelegte Untersuchung wurde von Dobrosserdow[1]), der nach der Drudeschen Methode arbeitete, unternommen. Er beobachtete, daß in homologen Reihen die Dielektrizitätskonstante abnimmt und daß symmetrische Struktur sie erhöht. Er bestätigte die steigernde Wirkung mehrwertiger Atome, insbesondere des Stickstoffs, und fand den Schwefel einflußreicher als den Sauerstoff. Das von ihm herangezogene Material füllt viele Lücken älterer Untersuchungen aus, so daß man nun imstande ist, allgemeine Regeln wenigstens andeutungsweise zu erkennen.

Daß höhere Homologe niedrigere Werte der Dielektrizitätskonstanten besitzen, zeigt sich in vielen Reihen, ist aber dennoch nur bedingungsweise richtig. Wäre, wie Thwing es ausspricht, die Konstante der Dichte proportional, dann müßte in einer Reihe, in welcher die Dichte kleiner als der Grenzwert der Dichte ist, beim Aufsteigen zu den höheren Homo-

Metamere Verbindungen		Temperatur	Dielektrizitäts-konstante
Butylalkohol[2])	$C_4H_8 \cdot OH$	19°	19,2
Aethyläther[3])	$(C_2H_5)_2O$	18°	4,37
Butylamin[4])	$C_4H_8 \cdot NH_2$	21°	5,30
Diäthylamin[4])	$(C_2H_5)_2NH$	21°	3,58
Isopropylamin[4]) . . .	$C_3H_7 \cdot NH_2$	20°	5,45
Trimethylamin[4]) . . .	$(CH_3)_3N$	4°	2,95
Essigsäure[5])	$CH_3CO_2 \cdot H$	19°	6,29
Methylformiat[5]) . . .	$HCO_2 \cdot CH_3$	19°	8,87
Propionsäure[5])	$C_2H_5CO_2 \cdot H$	17°	3,15
Methylacetat[5])	$CH_3CO_2 \cdot CH_3$	20°	7,03
Aethylformiat[5]) . . .	$HCO_2 \cdot C_2H_5$	19°	8,27
Buttersäure[5])	$C_3H_7CO_2 \cdot H$	17°	2,70
Methylpropionat[1]) . .	$C_2H_5CO_2 \cdot CH_3$	19,2°	5,47
Aethylacetat[5])	$CH_3CO_2 \cdot C_2H_5$	20°	5,85
Propylformiat[5]) . . .	$HCO_2 \cdot C_3H_7$	19°	7,72

1) C. **1911**, I, 953.
2) Löwe, W. **66**, 390 (1898). $\lambda = \infty$.
3) Turner, Ph. Ch. **35**, 385 (1900). $\lambda = \infty$.
4) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.
5) Drude, W. **58**, 1 (1896). Ph. Ch. **23**, 308 (1897).

logen umgekehrt die Konstante zunehmen. Bei den Paraffinen trifft dies tatsächlich zu; bei Substanzen mit größerer Dichte nimmt hingegen die Konstante in normaler Weise ab.

Der Abfall ist, wie aus der Tabelle auf Seite 373 hervorgeht, in den Anfangsgliedern der Reihen am steilsten; in den höheren Gliedern ermäßigt er sich mehr und mehr und strebt die Konstante dem Werte der Paraffine zu.

Der Einfluß der Isomerie, speziell der Metamerie, ist verschiedenartig. Alkohole und primäre Amine ergeben höhere Werte als die isomeren Aether und sekundäre und tertiäre Amine. Die Ursache liegt in dem dielektrophoren Charakter der Gruppen OH und NH_2, der die Konstante des Wassers auf 81,1 und die des Ammoniaks[1]) auf 15,6 erhöht und sonach durch den Eintritt des Alkyls eine Erniedrigung erfährt. Das Hydroxyl verhält sich jedoch nur in den Alkoholen in diesem Sinne; in den Karbonsäuren ist der Effekt der Alkylierung gerade entgegengesetzt, denn die Säuren haben kleinere Konstanten als die ihnen isomeren Ester.

Bei den metameren Säureestern hat die Verbindung mit dem höheren Alkoholradikal auch die höhere Konstante.

Methylhäufungen		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Butylbromid	$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$	19,8°	6,60
Isobutylbromid . . .	$(CH_3)_2CHCH_2Br$	20,7°	6,65
Tertiärbutylbromid . .	$(CH_3)_3CBr$	20,4°	8,55
Butyljodid	$CH_3CH_2CH_2CH_2J$	20,4°	5,55
Isobutyljodid	$(CH_3)_2CHCH_2J$	20,4°	5,8
Tertiärbutyljodid . . .	$(CH_3)_3CJ$	20,1°	6,3
Isoamylchlorid	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl$	17,7°	6,35
Tertiäramylchlorid . .	$(CH_3)_2(C_2H_5)CCl$	17,6°	7,07
Butylacetat[2])	$CH_3CO_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	19°	5,00
Isobutylacetat[2]) . . .	$CH_3CO_2CH_2CH(CH_3)_2$	19,5°	5,27
Buttersäure	$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	18,5°	2,83
Isobuttersäure	$(CH_3)_2CHCO_2H$	20,1°	3,22
α-Brombuttersäure . .	$CH_3CH_2CHBrCO_2H$	20°	7,22
α-Bromisobuttersäure . .	$(CH_3)_2CBrCO_2H$	>29°	9,33

[1]) Palmer u. Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **15**, 381 (1911). $\lambda = 72$.
[2]) Drude, Ph. Ch. **23**, 308 (1897). $\lambda = 73$.

§ 142. **Der Einfluß von Häufungen.** Ausgabelungen von Kohlenstoffketten in Methyl erhöhen in der Regel den Wert der Dielektrizitätskonstanten, zumeist jedoch in nur geringem Betrage. Die Regel scheint hauptsächlich bei Verbindungen mit kleineren Werten der Konstanten zuzutreffen, namentlich bei Halogeniden, Estern und Säuren[1]). Siehe die Tabelle auf der vorangehenden Seite.

Beispiele, wo umgekehrt die Methylhäufung den Wert der Konstanten erniedrigt, bieten sich bei den Alkoholen und Aminen dar.

Methylhäufungen		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Butylalkohol[2])	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	19°	19,2
Isobutylalkohol[3]) . . .	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	18°	18,9
Sek. Butylalkohol[2]) . .	$(C_2H_5)(CH_3)CHOH$	19°	15,5
Tert. Butylalkohol[2]) . .	$(CH_3)_3COH$	19°	11,4
Butylamin[4])	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	21°	5,30
Isobutylamin[4])	$(CH_3)_2CHCH_2NH_2$	21°	4,43

Eigenartige und wichtige Beziehungen, welche an die Verhältnisse beim Molekularvolumen anklingen, treten zutage, wenn Dielektrophore sich häufen, und dies erscheint im Hinblick darauf, daß mehrere der wirksamsten Dielektrophore wie etwa das Cyan und die Nitrogruppe zugleich auch sehr kräftige Eurogene sind, nicht gerade überraschend. *Häufungen von Dielektrophoren erniedrigen die Dielektrizitätskonstante.* Die Erniedrigung geht unter Umständen so weit, daß jegliche Spur des dielektrophoren Charakters erlischt und die Konstante fast völlig auf den kleinen Wert, den sie bei den Paraffinen hat, herabsinkt. Bei Häufungen von Atomen und Radikalen, die eurogene und dielektrophore Eigenschaften in sich vereinen, sind die Erhöhungen des Molekularvolumens somit verknüpft mit einer Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten. Sehr scharf tritt diese Beziehung beim Tetranitromethan $C(NO_2)_4$ hervor, das einerseits mit dem übermäßig hohen Molekularvolumen von 119,5 ccm[5]) eine der stärksten Eurogenien zur Schau trägt und andererseits mit der äußerst kleinen Dielektrizitätskonstanten[6]) von nur 2,13 eine ganz besondere Stellung einnimmt. Weitere schöne und anschauliche Beispiele finden sich unter den Halogenverbindungen.

[1]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[2]) Löwe, W. **66**, 390 (1898). $\lambda = \infty$.
[3]) Turner, Ph. Ch. **35**, 385 (1900). $\lambda = \infty$.
[4]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.
[5]) Berechnet nach: Walden, Ph. Ch. **54**, 206 (1906). — Pictet u. Genequand, B. **36**, 2226 (1903).
[6]) Walden, Ph. Ch. **70**, 580 (1910).

Häufung von Chloratomen		Temperatur	Dielektrizitätskonstante	Δ
Aceton[1]	$CH_3CO \cdot CH_3$	17°	20,7	
Monochloraceton[2]	$CH_3CO \cdot CH_2Cl$	19,1°	29,75	+ 9,1
Aethyl-propionat[2]	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	19,5°	5,01	
Aethyl-chlorpropionat[2]	$CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2C_2H_5$	20°	10,05	+ 5,0
Methylenchlorid[3][4]	CH_2Cl_2	20°	8,3	
Chloroform[3][4]	$CHCl_3$	20°	4,88	− 3,4
Tetrachlorkohlenstoff[3]	CCl_4	18°	2,25	− 2,6
Aethyl-acetat[5]	$CH_3 \cdot CO_2C_2H_5$	20°	6,11	
Aethyl-monochloracetat[2]	$CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$	20,6°	11,4	+ 5,3
Aethyl-dichloracetat[6]	$CHCl_2 \cdot CO_2C_2H_5$	20°	10,4	− 1,0
Aethyl-trichloracetat[6]	$CCl_3 \cdot CO_2C_2H_5$	20°	7,8	− 2,6

Wie die in vorstehender Tabelle aufgeführten Monochlorderivate zeigen, verursacht das zuerst eintretende Halogenatom eine sehr beträchtliche Steigerung der Dielektrizitätskonstanten und wirkt also als regelrechter Dielektrophor. Das an zweiter Stelle eintretende Halogenatom verhält sich bereits anders und kann, wie das Aethyl-dichloracetat beweist, die Konstante nun schon erniedrigen. Viel stärker drückt jedoch das an dritter und vierter Stelle eintretende Chloratom die Konstante herab, die im Tetrachlorkohlenstoff einen Wert annimmt, der von dem der Parafiine fast nicht mehr abweicht.

§ 143. **Dielektrophore mit Zwitternatur.** Feinere Einzelheiten lassen sich an gemischten Häufungen erkennen. In den nachfolgenden Beispielen häufen sich mit dem dielektrophoren Sauerstoff des Karbonyls teils Methyle, teils Dielektrophore.

Da, wo in diesen Karbonylverbindungen das Halogen eine Methylgruppe zum Häufungsgenossen hat, ist seine dielektrische Wirksamkeit unterdrückt. Man sieht dies am Acetylchlorid, das eine kleinere Konstante als der Acetaldehyd hat. Wird das dielektrogene Methyl durch das di-

[1] Drude, Ph. Ch. **23**, 308 (1897). λ = 73.
[2] Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[3] Turner, Ph. Ch. **35**, 385 (1900). — Turner u. Pollard, Soc. **105**, 1751 (1914). — Cauwood u. Turner, Soc. **107**, 276 (1915). λ = ∞.
[4] Walden, C. **1912**, I, 1957. λ = 70.
[5] Löwe, W. **66**, 390 (1898). λ = ∞.
[6] Walden, Ph. Ch. **70**, 577 (1910). λ = ∞.

Gemischte Häufungen		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Acetaldehyd[1] . .	$CH_3 \cdot CO \cdot H$	10°	21,1
Aceton[1]	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	17°	20,7
Acetylbromid[3] . .	$CH_3 \cdot CO \cdot Br$	20°	16,2
Acetylchlorid[3] . .	$CH_3 \cdot CO \cdot Cl$	20°	15,5
Essigsäure[2] . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot OH$	18°	6,05
Aethylacetat[1] . .	$CH_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$	20°	5,85
Acetamid[3] . . .	$CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$	77°	59,2
Aethylformiat[1] . .	$C_2H_5O \cdot CO \cdot H$	19°	8,27
Aethylchlorformiat[2])	$C_2H_5O \cdot CO \cdot Cl$	19,3°	11,7
Aethylurethan[4] . .	$C_2H_5O \cdot CO \cdot NH_2$	60°	13,6
Formamid[3] . . .	$H \cdot CO \cdot NH_2$	20°	>84

elektrophore Aethoxyl ersetzt, dann sinkt in dem so entstehenden Aethylchlorformiat die Konstante noch weiter herab.

Dieses Aethylchlorformiat macht uns auf neue wichtige Gesichtspunkte aufmerksam, denn gegenüber dem Aethylformiat ist seine Konstante erhöht. Die dielektrophoren Eigenschaften des Chlors sind in ihm demnach doch nicht unterbunden und abhängig von der Natur des Häufungsgenossen, der bei ihm ein Radikal ist, welches sowohl elektronegativen wie elektropositiven Einfluß entfalten und dementsprechend bald dielektrophor, bald dielektrogen wirken kann. Diese Zwitternatur des Aethoxyls und der anderen Alkoxyle, welche die Uebersicht außerordentlich erschwert, wird von dem Charakter der Häufungsteilnehmer beherrscht, wie man sofort erkennt, wenn man das Aethylchlorformiat mit dem Aethylurethan vergleicht. Gegenüber dem negativen Chlor erscheint das Aethoxyl dielektrogen und gegenüber der positiven Aminogruppe dielektrophor. In beiden Fällen besteht ein elektrochemischer Gegensatz der Häufungsgenossen, und beidemal besitzt daher die Konstante einen erhöhten Wert.

Bestimmend für den Effekt ist also nicht nur die bloße Tatsache der Häufung, sondern auch die elektrochemische Natur der Häufungsgenossen. Dielektrophore mit sich allein gehäuft, erniedrigen, mit Dielektrogenen gehäuft, erhöhen die Dielektrizitätskonstante. Das ebenfalls in der obigen Tabelle genannte Acetamid beleuchtet diesen Satz noch

[1]) Drude, Ph. Ch. 23, 308 (1897). $\lambda = 73$.
[2]) Dobrosserdow, C. 1911, I, 953.
[3]) Walden, Ph. Ch. 46, 103 (1903). $\lambda = 73$.
[4]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. 5, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.

näher. Im Acetamid ist wie im Aethylurethan der dielektrophore Karbonylsauerstoff gehäuft mit der dielektrogenen Aminogruppe; in der einen Substanz betätigt sich aber das dielektrogene Methyl, in der anderen das dielektrophore Aethoxyl als Häufungsgenosse. Der elektrochemische Gegensatz ist in der ersten Substanz, weil sie zwei Dielektrogene beherbergt, schroffer als in der zweiten, die nur eines enthält, und dies prägt sich mit voller Deutlichkeit in der Dielektrizitätskonstanten aus, welche beim Acetamid außerordentlich viel größer als beim Aethylurethan ist. Auf einen Höhepunkt getrieben sind diese Verhältnisse beim Formamid, das zu den Substanzen mit höchster Dielektrizitätskonstanten gehört. Der Platz, der im Acetamid vom Methyl eingenommen wird, ist hier von dem bedeutend stärker dielektrogenen Wasserstoff besetzt.

Diese Säureamide lehren, daß die Aminogruppe als äußerst kräftiges Dielektrogen zu wirken vermag. Dennoch verrät auch sie deutliche Anzeichen einer Zwitternatur. Verbunden mit dem dielektrogenen Wasserstoff nimmt sie dielektrophore Eigenschaften an, denn Ammoniak $H \cdot NH_2$ hat die schon ziemlich hohe Konstante 15,6. Einführung von Alkyl in sie schwächt ihre dielektrophore Wirksamkeit; so ergeben die Verbindungen der Gruppen $NH(C_2H_5)$ und $N(C_2H_5)_2$ mit Wasserstoff, also das Aethylamin $H \cdot NH(C_2H_5)$ und das Diäthylamin $H \cdot N(C_2H_5)_2$ nur noch die Werte 6,17 und 3,58 [1]). Die Gruppe $N(C_2H_5)_2$ wirkt fast nicht mehr dielektrophor, und in Verkettung mit Aethyl läßt sie den Wert der Dielektrizitätskonstanten auf 3,15 herabsinken [2]). Die Parallele mit den analogen sauerstoffhaltigen Gruppen ist offensichtlich. Der NH_2-Gruppe entspricht die OH-Gruppe, welche, wie die hohe Konstante des Wassers beweist, ein starker Dielektrophor ist. Den Gruppen $NH(C_2H_5)$ und $N(C_2H_5)_2$ entspricht das Aethoxyl OC_2H_5, das verbunden mit Aethyl im Aethyläther die Konstante nur auf den Wert 4,37 zu heben, also gleichfalls nur ganz geringe dielektrophore Wirkungen zu entfalten vermag.

Die dielektrischen Eigenschaften des Sauerstoffs hängen im Aethoxyl und den anderen Alkoxylen mit der Gegenwart des in ihnen befindlichen Alkyls zusammen. Wird das Alkyl weggenommen, so verstärkt sich der dielektrophore Charakter dieses Elements so gewaltig, daß schon ein einziges Atom desselben ein Vielfaches von selbst zwei Aethoxylen leistet. Siehe die Tabelle auf der folgenden Seite.

Das zweite Substanzenpaar beleuchtet den Einfluß maximaler Häufung. Das Kohlendioxyd hat die reinste maximale Sauerstoffhäufung und eine Dielektrizitätskonstante, die sogar noch kleiner als die der Kohlenwasserstoffe ist. Die in die Tabelle mit aufgenommenen Schwefelverbindungen zeigen, daß auch das Schwefelatom die Funktionen eines Häufungszentrums ausüben kann.

[1]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. 5, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.

[2]) Walden, Ph. Ch. 70, 578 (1910).

Sauerstoffhäufungen		Temperatur	Dielektrizitäts-konstante
Acetal[1]	$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	21°	3,59
Acetaldehyd[1]	CH_3CHO	21°	21,1
Aethylkarbonat[1]	$OC(OC_2H_5)_2$	21°	3,15
Kohlendioxyd[2]	OCO	15°	1,53
Dimethylsulfat[3]	$O_2S(OCH_3)_2$	20°	55,0
Schwefeltrioxyd[4]	O_2SO	21°	3,56
Sulfurylchlorid[4]	O_2SCl_2	22°	9,2

§ 144. **Die Dielektrizitätskonstante von ungesättigten und aromatischen Verbindungen.** Der Einfluß einer Aethylenbindung scheint, soweit die bis jetzt bekannten, spärlichen Tatsachen ein Urteil zulassen, nur ganz gering zu sein. Einander entsprechende gesättigte und ungesättigte Stoffe weisen fast gleiche Konstanten auf, und selbst Zyklohexan und Benzol weichen voneinander kaum ab.

Einfluß der Aethylenbindung		Temperatur	Dielektrizitäts-konstante
Octan[5]	C_8H_{18}	13,8°	1,93
Octylen[5]	C_8H_{16}	12,6°	2,18
Propylchlorid	$CH_3 \cdot CH_2CH_2Cl$	20°	7,70
Allylchlorid	$CH_2 : CHCH_2Cl$	19,5°	7,3
Propylbromid	$CH_3 \cdot CH_2CH_2Br$	19,6°	7,22
Allylbromid[3]	$CH_2 : CHCH_2Br$	19°	7,0
Aethylbutyrat[6]	$CH_3CH_2 \cdot CH_2CO_2C_2H_5$	19°	4,53
Aethylcrotonat[6]	$CH_3CH : CHCO_2C_2H_5$	21°	5,4
Zyklohexan[7]	C_6H_{12}	20°	2,05
Benzol[7]	C_6H_6	20°	2,26

[1]) Drude, Ph. Ch. **23**, 308 (1897). $\lambda = 73$.
[2]) Linde, W. **56**, 546 (1895). $\lambda = \infty$.
[3]) Walden, Ph. Ch. **70**, 578 (1910). $\lambda = \infty$.
[4]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.
[5]) Landolt u. Jahn, Ph. Ch. **10**, 289 (1892). $\lambda = \infty$.
[6]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[7]) Cauwood u. Turner, Soc. **107**, 276 (1915).

Auch in den Benzolderivaten machen sich die Doppelbindungen des Kerns nicht bemerkbar, und die vorhandenen Substituenten wirken im wesentlichen in der gleichen Weise wie in der Fettreihe. Die Konstante des Benzols und seiner Homologen ist nicht viel größer als die der Paraffine. Mit steigendem Molekulargewicht erhebt sie sich etwas; Verzweigungseinflüsse können aber die Erhöhungen wieder rückgängig machen und, wie das Tertiärbutylbenzol beweist, unter Umständen den Wert der Konstanten noch unter den des Benzols herunterdrücken.

Homologe und isomere aromatische Kohlenwasserstoffe		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Benzol	C_6H_6	20°	2,26
Toluol [1]	$C_6H_5 \cdot CH_3$	18,3°	2,40
Aethylbenzol [2]	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	17°	2,42
Propylbenzol [1]	$C_6H_5 \cdot C_3H_7$	13,8°	2,36
Isopropylbenzol [2]	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_2$	17°	2,37
Tertiärbutylbenzol [1]	$C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$	20°	2,00
o-Xylol [1]	$C_6H_4(CH_3)_2$	17,7°	2,52
m-Xylol [1]	$C_6H_4(CH_3)_2$	18,5°	2,22
p-Xylol [1]	$C_6H_4(CH_3)_2$	18,2°	2,15
Mesitylen [3]	$C_6H_3(CH_3)_3$	14,2°	2,30
Pseudocumol [2]	$C_6H_3(CH_3)_3$	17°	2,42

Einführung von Dielektrophoren in das Benzol vergrößert die Konstante und erteilt ihr Werte, die in rohen Umrissen ungefähr denen der analogen Aethanderivate gleichkommen. Einführung in die Homologen des Benzols vergrößert in geringerem Grade; ob der Eintritt in den Kern oder in die Seitenketten erfolgt, scheint von untergeordneter Bedeutung. Das Phenyl und die anderen Aryle verhalten sich demnach als regelrechte Dielektrogene und betätigen sich in diesem Sinne auch gegen die Aminogruppen und die Alkoxyle, die hier als Dielektrophore wirken.

[1] Dobrosserdow, C. 1911, I, 953.
[2] Nernst, Ph. Ch. 14, 659 (1894).
[3] Landolt u. Jahn, Ph. Ch. 10, 289 (1892).

Benzolderivate mit Dielektrophoren		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Benzonitril[1]	$C_6H_5 \cdot CN$	21°	26,0
o-Tolunitril[2]	$C_6H_4(CH_3) \cdot CN$	23°	18,4
Benzylcyanid[3]	$C_6H_5CH_2 \cdot CN$	20°	16,7
Nitrobenzol[4]	$C_6H_5 \cdot NO_2$	20°	37,5
o-Nitrotoluol[4]	$C_6H_4(CH_3) \cdot NO_2$	19,1°	26,2
m-Nitrotoluol[4]	$C_6H_4(CH_3) \cdot NO_2$	19,5°	23,6
Benzaldehyd[1]	$C_6H_5 \cdot CHO$	22°	16,9
Acetophenon[1]	$C_6H_5 \cdot COCH_3$	21°	15,6
Aethylbenzoat[1]	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	19°	6,04
Aethyl-phenylacetat[1] . .	$C_6H_5CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$	21°	5,29
Zimtsäureester[1]	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$	19°	5,26
Chlorbenzol[4]	$C_6H_5 \cdot Cl$	20°	5,80
o-Chlortoluol[4]	$C_6H_4(CH_3) \cdot Cl$	20°	4,73
m-Chlortoluol[4]	$C_6H_4(CH_3) \cdot Cl$	19,7°	5,55
p-Chlortoluol[4]	$C_6H_4(CH_3) \cdot Cl$	20,3°	6,22
Benzylchlorid[4]	$C_6H_5CH_2 \cdot Cl$	19,9°	6,43
Brombenzol[4]	$C_6H_5 \cdot Br$	20,5°	5,61
Jodbenzol[4]	$C_6H_5 \cdot J$	20,4°	4,6

Das dielektrophore Verhalten des Hydroxyls und der Aminogruppe ist aus der auf der folgenden Seite stehenden Tabelle, welche zugleich den abschwächenden Einfluß der Alkylierung kennzeichnet, zu ersehen.

§ 145. **Anomale Absorption elektrischer Schwingungen.** Drückt man das Verhältnis, in welchem die Energie einer eine Substanz durchsetzenden elektrischen Schwingung nach Durchlaufen einer Wellenlänge λ' schwächer geworden ist, in der Form $1 : e^{4\pi a}$ aus, so bedeutet a den Absorptionsindex der Substanz. e ist die Basis der natürlichen Logarithmen und π die Ludolfsche Zahl. Die Dielektrizitätskonstante und das Quadrat des Brechungsexponenten n sind in absorbierenden Medien einander nicht mehr gleich, und zwischen ihnen und dem Absorptionsindex besteht die Beziehung:

$$D = n^2(1 - a^2).$$

[1]) Drude, Ph. Ch. **23**, 308 (1897). $\lambda = 73$.
[2]) Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901). $\lambda = 84$.
[3]) Walden, Ph. Ch. **46**, 103 (1903). $\lambda = 73$.
[4]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.

Oxy- und Aminoderivate des Benzols		Temperatur	Dielektrizitätskonstante
Phenol	$C_6H_5 \cdot OH$	48°	9,68
Anisol[3]	$C_6H_5 \cdot OCH_3$	18°	8,55
Benzylalkohol[1]	$C_6H_5CH_2 \cdot OH$	21°	10,6
Aethylbenzyläther[2]	$C_6H_5CH_2 \cdot OC_2H_5$	19,7°	3,87
Anilin[4]	$C_6H_5 \cdot NH_2$	18°	7,32
Methylanilin[5]	$C_6H_5 \cdot NH(CH_3)$	20°	6,01
Dimethylanilin[5]	$C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$	20°	4,48
Aethylanilin[5]	$C_6H_5 \cdot NH(C_2H_5)$	20°	5,9
Diäthylanilin[2]	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5)_2$	18,7°	5,5
Benzylamin[2]	$C_6H_5CH_2 \cdot NH_2$	19,4°	5,2
Benzylmethylamin[2]	$C_6H_5CH_2 \cdot NH(CH_3)$	19,1°	4,38
Benzyläthylamin[2]	$C_6H_5CH_2 \cdot NH(C_2H_5)$	19,5°	4,3
o-Toluidin[2]	$C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$	19,2°	6,03
Dimethyl-o-toluidin[2]	$C_6H_4(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$	19,5°	3,37

n ist dabei ebenso wie bei einer nicht absorbierenden Substanz als Verhältnis der Wellenlängen λ und λ' im Vakuum (in Luft) und im Medium definiert.

Tritt anomale Absorption ein, d. h. absorbiert die Substanz, ohne Elektrolyt zu sein, so wächst abweichend von sonst mit zunehmender Wellenlänge die Dielektrizitätskonstante. Wir haben die Erscheinung der anomalen Dispersion.

Die anomale Absorption elektrischer Schwingungen wurde von Drude[6] entdeckt und für die Wellenlänge $\lambda = 73$ cm eingehender verfolgt. Er erkannte, daß es sich um eine wesentlich konstitutive Eigenschaft handelt, die z. B. bei den Aethern nicht, bei den isomeren Alkoholen aber sehr kräftig auftritt. *Die anomale Absorption wird vorwiegend von der Hydroxylgruppe bedingt.* Aether, Ester, Ketone, Aldehyde, Halogenide und aromatische Kohlenwasserstoffe absorbieren, wenn sie kein Hydroxyl enthalten, im allgemeinen nicht. Drude gibt für eine Reihe von Alkoholen

[1]) Drude, Ph. Ch. **28**, 308 (1897). $\lambda = 73$.
[2]) Dobrosserdow, C. **1911**, I, 953.
[3]) Mathews, Journ. of Phys. Chem. **9**, 641 (1905). $\lambda = 73$.
[4]) Turner, Ph. Ch. **35**, 385 (1900). $\lambda = \infty$.
[5]) Walden, Ph. Ch. **70**, 579 (1910). $\lambda = \infty$.
[6]) Ph. Ch. **28**, 267 (1897).

und Säuren und einige andere Stoffe folgende Zahlen. Merkwürdigerweise zeigt die einfachste Hydroxylverbindung, das Wasser, keine Absorption.

	a		a
Methylalkohol	0,08	Ameisensäure	0,08
Aethylalkohol	0,21	Essigsäure	0,07
Propylalkohol	0,41	Propionsäure	0,03
Isopropylalkohol	0,24	Milchsäure	0,25
Butylalkohol	0,45	Inakt. Aepfelsäureester . .	0,25
Isobutylalkohol	0,47	Benzaldoxim	0,06
Glyzerin	0,42	Oxalessigester	0,25

Die Absorption von elektrischen Schwingungen größerer Wellenlänge hat Beaulard[1]) untersucht. Ueber die von ihm beobachteten sehr starken Absorptionen gibt nachstehende Tabelle einen Ueberblick.

Alkohole	Wellenlänge $\lambda = 12$ m			Wellenlänge $\lambda = 35$ m		
	n^2	D	a	n^2	D	a
Methylalkohol . . .	33,28	2,567	0,966	33,31	4,303	0,932
Aethylalkohol . . .	25	3,701	0,923	—	4,565	0,907
Propylalkohol . . .	13,32	3,347	0,865	13,39	4,959	0,793
Isopropylalkohol . .	15,57	2,689	0,898	15,96	3,577	0,880
Butylalkohol . . .	7,6	2,974	0,780	—	3,868	0,707
Sek. Butylalkohol . .	11,4	2,547	0,881	—	3,104	0,853
Tert. Butylalkohol .	6,5	1,995	0,832	—	2,315	0,802
Isobutylalkohol . .	6,1	2,078	0,812	—	2,260	0,793
Amylalkohol . . .	16	2,206	0,928	—	2,362	0,923
Benzylalkohol . . .	10,6	2,728	0,861	—	3,365	0,826
Glyzerin	56,25	3,152	0,971	85	4,415	0,972

Drude hat außer an Hydroxylverbindungen auch an verschiedenen anderen Substanzen anomale Absorption feststellen können. Nach Kauffmann[2]) handelt es sich vorzugsweise um Stoffe mit stark gelockerten Bindungen, z. B. um Ester von Polykarbonsäuren, die entweder Aethylenbindungen enthalten oder leicht Kohlensäure abspalten. Auch leicht reduzierbare Substanzen kommen in Betracht, etwa Nitro- und Azoxykörper.

[1]) C. r. **151**, 55 (1910). C. **1910**, II, 966.
[2]) Ph. Ch. **28**, 674 (1899).

Karbonsäureester		a
Akonitsäureester	$(CO_2C_2H_5)CH_2-\underset{CO_2C_2H_5}{C}=CH(CO_2C_2H_5)$	0,19
Aethenyltrikarbonsäureester . . .	$(CO_2C_2H_5)CH_2-CH(CO_2H_5)_2$	0,08
Dikarboxylglutarsäureester	$(CO_2C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$	0,10
Zimtsäureester	$C_6H_5-CH=CH-CO_2C_2H_5$	0,08
Benzalmalonsäureester	$C_6H_5-CH=C(CO_2C_2H_5)_2$	0,15

Die anomale Absorption nimmt in der Regel mit wachsender Temperatur ab; bis jetzt macht nur der Benzalmalonsäureester eine Ausnahme, bei dem auffallenderweise auch die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur ansteigt. Die Temperaturkoeffizienten von a sind häufig ziemlich groß, insbesondere im Falle tautomerer Verbindungen. So ist die Absorption beim Benzoylessigester[1])

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \rightleftarrows C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO_2C_2H_5$$

zwischen -4^0 und 20^0 sehr stark; bei 65^0 ist sie gering und verschwindet bei 75^0 ganz. Dieser starke Abfall erklärt sich durch die Gegenwart der Enolform, welche dank ihrem Hydroxyl Absorptionsvermögen besitzt, aber bei höherer Temperatur mehr und mehr der nicht absorbierenden Ketoform Platz macht. Da die Drudesche Methode Hydroxylgruppen anzeigt, so bildet sie ein gutes physikalisches Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen[1]).

Auch im festen Zustande zeigen manche Stoffe starke Absorption[1]). Essigsäure absorbiert im erstarrten Zustande stärker als im flüssigen; bei 2^0 beläuft sich a auf 0,19, bei 20^0 nur noch auf 0,07. Bei Phenol liegen die Verhältnisse umgekehrt; im unterkühlten flüssigen Zustand bei 25^0 absorbiert es sehr stark, im festen nur noch gering.

Die elektrische Doppelbrechung.

§ 146. **Die Kerrsche Konstante.** Die Doppelbrechung, welche Lichtstrahlen beim Auftreffen auf Flüssigkeiten, die sich in einem elektrischen Felde befinden, erfahren, ist nur gering und im Vergleich zur natürlichen Doppelbrechung von Kristallen sehr klein. Eine unmittelbare Beobachtung dieser von Kerr[2]) im Jahre 1875 entdeckten Erscheinung ist ausgeschlossen, und zur Feststellung und Messung bedarf es der Inter-

[1]) B. 30, 940 (1897).

[2]) Phil. Mag. [4] 50, 337, 446 (1875); [5] 8, 85, 229 (1879); 9. 157 (1880); 13, 153, 248 (1882); 20, 363 (1886).

ferenzmethoden. Diese gehen davon aus, daß der ordentliche und der außerordentliche Strahl ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit besitzen. Befindet sich die Substanz in einem Kondensator mit parallelen Kraftlinien und fällt polarisiertes Licht senkrecht zu den Kraftlinien ein, so zeigt beim Wiederaustritt desselben der außerordentliche gegenüber dem ordentlichen Strahl einen Gangunterschied Δ, für den gilt:

$$n_a - n_o = \frac{\Delta \cdot \lambda}{l}.$$

n_a, n_o, λ und l bedeuten Brechungsexponenten des außerordentlichen und ordentlichen Strahls, Wellenlänge des angewandten Lichtes und Länge der durchstrahlten Schicht. Δ mißt die Zahl der Wellenlängen, um welche der außerordentliche gegenüber dem ordentlichen Strahl zurückbleibt. Nach dem Kerrschen Gesetze ist der Gangunterschied proportional der Länge l und dem Quadrat der angelegten Potentialdifferenz E, ferner umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes a der Kondensatorplatten, also:

$$\Delta = B \cdot l \frac{E^2}{a^2}.$$

Hieraus folgt:

$$n_a - n_o = B\lambda \frac{E^2}{a^2},$$

und man erkennt, daß, wenn λ, E und a festgelegt sind, die Kerrsche Konstante B ein Maß für die Verschiedenheit der beiden durch Doppelbrechung entstehenden Strahlen abgibt. Zur Ermittlung von B sendet man nach der von Des Coudres[1]) angegebenen und von Leiser[2]) weiter ausgestalteten Methode Licht, dessen Polarisationsebene um einen Winkel von 45° gegen die Kraftlinien geneigt ist, durch einen ersten die betreffende Substanz enthaltenden Kondensator und kompensiert den Gangunterschied durch einen zweiten, der gegen den ersten um 90° gedreht ist und meßbar veränderlichen Plattenabstand besitzt. Der zweite Kondensator, der mit dem ersten parallel an dieselbe Elektrizitätsquelle, einen Schwingungskreis, geschaltet ist, bleibt dauernd mit ein- und derselben Flüssigkeit, nämlich mit dem verhältnismäßig sehr stark doppelbrechenden Schwefelkohlenstoff gefüllt. Die Einstellung der Kompensation erfolgt mit Hilfe eines Nicols und eines Halbschattensystems.

Für chemische Betrachtungen ist es nicht nötig, den wirklichen Wert von B zu kennen. Leiser, dem wir die Hauptuntersuchung verdanken, nimmt wie W. Schmidt[3]) den Schwefelkohlenstoff als Vergleichssubstanz und mißt die elektrische Doppelbrechung durch den Ausdruck $100 \frac{B}{B_0}$, in

[1]) Verhandl. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Aerzte, 65, II, 67 (1893).

[2]) Abhandlungen d. Deutsch. Bunsen-Ges., Nr. 4 (Halle a. S. 1910). — Daselbst auch eine vollständige Literaturzusammenstellung.

[3]) D. 7, 142 (1902).

dem sich B auf die Substanz und B_0 auf den Schwefelkohlenstoff bezieht. Die hiervon abgeleiteten Ausdrücke $\frac{100\,B}{B_0\,d}$ und $\frac{B}{B_0}V_M$ bezeichnet er als spezifische und als molekulare elektrische Doppelbrechung. Der Quotient $\frac{B}{B_0}$ hat gegenüber B und B_0 den Vorteil, sich nur sehr langsam mit der Wellenlänge des angewandten Lichtes zu ändern, und häufig ist weißes Licht ausreichend. Die Leiserschen Angaben, denen wir im nachstehenden folgen, gelten alle für Zimmertemperatur.

§ 147. **Die elektrische Doppelbrechung in Kohlenwasserstoffen.** Je nachdem der außerordentliche oder der ordentliche Strahl den größeren Brechungsexponenten hat, ist die Kerrsche Konstante positiv oder negativ. Die Einflüsse der Konstitution sind sehr groß und die Werte der Konstanten stark schwankend; bei den bis jetzt untersuchten Substanzen bewegt sich der Quotient $100\,B/B_0$ zwischen den Grenzen 10070 im Nitrobenzol und — 713 im Paraldehyd.

Stoffe mit kleinen Absolutwerten der Konstanten sind die Paraffine. Ihre Konstante ist positiv, steigt mit der Länge der Kohlenstoffkette und scheint sich bei Verzweigungen zu verkleinern. Zyklische Struktur ist von geringem Einfluß, denn das Zyklohexan und seine Homologen unterscheiden sich von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen mit offener Kette nicht merklich. Erheblich wirksamer sind Aethylenbindungen, die die Konstante deutlich vergrößern, aber doch nur verhältnismäßig wenig. Folgende Tabelle enthält die einzelnen Zahlenbelege.

Unverzweigte und verzweigte Kohlenwasserstoffe	$100\,\frac{B}{B_0}$	Zyklische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe	$100\cdot\frac{B}{B_0}$
Isopentan	1,55	Zyklohexan	2,30
Hexan	1,78	Methylzyklohexan	2,00
Heptan	3,26	1,3-Dimethylzyklohexan	3,23
Octan	4,21	Amylen	7,9
Diisoamyl	2,25	Caprylen	13,2

Die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe sind stärker doppelbrechend und ergeben etwa 10 mal größere Konstanten. Das Benzol als Stammsubstanz liefert den kleinsten Wert. Die Homologen entfalten eine höhere Wirksamkeit, die jedoch keineswegs mit dem Molekulargewicht regelmäßig ansteigt. Einflüsse der Isomerie machen sich geltend, und anscheinend spielt die Symmetrie eine wichtige Rolle. Symmetrische Struktur drückt, wie z. B. der Vergleich des Pseudokumols $C_6H_3(CH_3)_3$ (1 : 2 : 4) mit dem Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$ (1 : 3 : 5) zeigt, bedeutend herab. Sind zwei Benzolkerne, wie etwa im α-Methylnaphthalin, vorhanden, so ist die Konstante schon ziemlich groß.

Aromatische Kohlenwasserstoffe	$100\frac{B}{B_0}$
Benzol	12,1
Toluol	24,3
Aethylbenzol	25,6
α-Methylnaphthalin	66,1

Isomere aromatische Kohlenwasserstoffe	$100\frac{B}{B_0}$
o-Xylol	41,2
m-Xylol	24,4
p-Xylol	22,6
Pseudocumol	30,7
Mesitylen	18,7

§ 148. **Der Einfluß von Substituenten auf die elektrische Doppelbrechung.** Tritt ein Halogen oder eine Nitrogruppe als Substituent in die Kohlenwasserstoffe ein, so schnellt die Kerrsche Konstante in die Höhe. Die Werte sind in der Regel in der aromatischen Reihe größer als in der aliphatischen; eine besonders auffällige Wirkung geht von der Nitrogruppe aus, die das Doppelbrechungsvermögen des Benzols auf über das 800fache steigert. In den Nitrotoluolen ist die Wirksamkeit der Nitrogruppe zwar gemildert, aber immer noch so groß, daß die Konstante mehr als das 200fache von der des Toluols beträgt.

Aliphatische Halogen- und Nitroderivate	$100\frac{B}{B_0}$
Methyljodid	209
Aethyljodid	343
Propylchlorid	234
Propylbromid	318
Nitromethan	330
Methylenchlorid	− 36
Chloroform	−100
Tetrachlorkohlenstoff	+ 2,3
Chlorpikrin	− 55,7

Aromatische Halogen- und Nitroderivate	$100\frac{B}{B_0}$
Fluorbenzol	191
Chlorbenzol	385
Brombenzol	374
Jodbenzol	288
Nitrobenzol	10 070
o-Nitrotoluol	5 400
m-Nitrotoluol	5 520
Benzalchlorid	318
Benzotrichlorid	380

Häufungen üben, wenigstens in der Fettreihe, einen charakteristischen Einfluß aus. Sie erniedrigen die Konstante so gewaltig, daß sogar ziemlich hohe negative Werte auftreten können. Die vorangehende Tabelle zeigt dies für das Methylenchlorid, Chloroform und Chlorpikrin. Nach den Konstanten des Benzalchlorids und Benzotrichlorids zu urteilen, scheint in der aromatischen Reihe der Einfluß der Häufung weniger tiefgreifend zu sein.

Negative Konstanten werden im allgemeinen besonders von der Amino- und der Hydroxylgruppe hervorgerufen. Um eine zuverlässige Regel handelt es sich aber dabei keineswegs, und unzweifelhaft überwiegen in vielen Fällen die anderen konstitutiven Faktoren. So ist die Konstante des normalen Butylalkohols negativ, dagegen die des tertiären Isomeren positiv. Auch die Karbonsäuren und die Phenole haben positive Konstanten. Anilin hat einen negativen, seine Dialkylderivate jedoch einen positiven Wert.

Aliphatische Amino- und Hydroxylverbindungen	$100 \frac{B}{B_0}$	Aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen	$100 \frac{B}{B_0}$
Diäthylamin	15,3	Anilin	− 38
Propylalkohol	78	o-Toluidin	− 73
Butylalkohol, normal . .	− 113	m-Toluidin	− 128
Butylalkohol, tertiär . .	+ 154	Dimethylanilin	+ 312
Octylalkohol	− 236	Diäthylanilin	+ 323
Zyklohexanol	− 286	Benzylalkohol	− 477
Propionsäure	+ 43	m-Kresol	+ 657
Isobuttersäure	+ 5,9		

Wie der Hydroxylsauerstoff so scheint auch der Aethersauerstoff negative Werte zu begünstigen. Die Konstante beträgt beim Aethyläther − 20,0, beim Acetal − 19,2 und beim Paraldehyd, der drei solcher Sauerstoffatome enthält, sogar 713. In der aromatischen Reihe sind, wie die Zahl + 35,5 für das Anisol zeigt, die Werte zwar noch positiv; sie bleiben aber klein, so daß also auch hier der Aethersauerstoff das Wachsen in positiver Richtung nicht fördert.

Ueber die Wirkung verschiedener anderer Substituenten gibt folgende Zusammenstellung Aufschluß. Man sieht, daß das Karbonyl insbesondere in der aromatischen Reihe die Doppelbrechung außerordentlich zu verstärken vermag. Als hochwirksam sind noch der Rest SO_2Cl im Benzolsulfochlorid und das Cyan im Cyanessigester hervorzuheben.

Aliphatische Verbindungen	$100 \frac{B}{B_0}$	Aromatische Verbindungen	$100 \frac{B}{B_0}$
Aceton	505	Benzaldehyd	2490
Ameisensäureäthylester . .	138	Acetophenon	2060
Essigsäureäthylester . . .	52	Salicylsäureäthylester . .	607
Acetessigsäureäthylester .	145	Zimtsäureäthylester . . .	228
Malonsäureäthylester . .	48	Benzolsulfochlorid . . .	2780
Cyanessigsäureäthylester .	1200		

Zusammenfassend können wir sagen, daß bei gewissen Substituenten ganz auffällig die Neigung vorherrscht, den außerordentlichen Strahl stärker zu brechen als den ordentlichen, und daß gewisse andere Substituenten unverkennbar das gerade entgegengesetzte Bestreben entfalten. Substituenten der ersten Art sind NO_2, SO_2Cl, CO und CN, solche der zweiten Art sind NH_2 und OH. Die Substituenten scheiden sich also merkwürdigerweise in dieselben beiden Klassen, denen wir bei der Lichtabsorption begegnet sind, in Chromophore und Auxochrome. Ob hier tatsächlich ein innerer Zusammenhang besteht, bleibt der Entscheidung weiterer Untersuchungen vorbehalten.

Die magnetischen Eigenschaften.

§ 149. **Das magnetische Verhalten organischer Verbindungen.** Analog den elektrischen versetzen auch die magnetischen Kräfte in ihrem Felde befindliche Medien in einen Zwangszustand, der sich aber im allgemeinen in viel schwächeren Wirkungen äußert. Der Dielektrizitätskonstanten entspricht die magnetische Permeabilität, welche jedoch, abgesehen von dem sehr stark magnetisierbaren Eisen und verschiedenen anderen anorganischen Stoffen, in der Regel nur wenig schwankt. Die Permeabilität organischer Verbindungen weicht von der des Vakuums und der Luft kaum ab; sie ist sogar etwas kleiner als diese, und das hat zur Folge, daß umgekehrt wie bei ferromagnetischen Substanzen die magnetischen Kraftlinien aus dem Körper heraus- und in die Umgebung hineingedrängt werden. Alle diese diamagnetischen Körper werden im Gegensatz zu den paramagnetischen von magnetischen Polen abgestoßen und stellen sich in einem magnetischen Felde anders ein. Die Aufnahmefähigkeit für magnetische Kraftlinien, d. h. die Magnetisierbarkeit eines Stoffes kommt hervorstechender als in der Permeabilität in der leicht daraus berechenbaren Suszeptibilität zum Ausdruck, und diese, obwohl sie bei organischen Verbindungen äußerst klein ist, offenbart die wechselnden Einflüsse der chemischen Konstitution in voller Deutlichkeit.

Flüssigkeiten, die in ein homogenes magnetisches Kraftfeld verbracht werden, nehmen die Eigenschaften optisch einachsiger Kristalle an, deren Achse parallel zu den Kraftlinien verläuft. Dieser kristallähnliche Zwangszustand verrät sich bei Untersuchungen mit polarisiertem Licht. Die Flüssigkeit wird doppelbrechend und optisch aktiv. Die magnetische Doppelbrechung ist allerdings nur sehr schwach und nur mit äußerst starken Feldern erkennbar. Sie wurde von Cotton und Mouton am Nitrobenzol entdeckt und im Jahre 1910 beschrieben[1]). Vorzugsweise sind es aromatische Verbindungen, an welchen die Erscheinung hervortritt, und ursprünglich schien es, als ob aliphatische überhaupt völlig unfähig zur Hervorbringung wären. Spätere Forschungen haben das häufigere Vorkommen erwiesen und das allgemeine Auftreten wahrscheinlich gemacht.

[1]) A. ch. [8] **19**, 153 (1910).

Bedeutend hervorspringender und daher viel leichter untersuchbar ist die optische Aktivität. Der Körper erwirbt sie ebenso wie die Doppelbrechung nur für die Dauer der Magnetisierung und verliert sie nachher wieder restlos. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts ist schon lange bekannt; sie wurde von Faraday im Jahre 1846 entdeckt und später von W. H. Perkin sen. zum Gegenstand umfassender Untersuchungen gemacht, aus denen sich ebenfalls Sonderheiten der aromatischen Verbindungen ergaben.

Die Magnetisierbarkeit.

§ 150. **Der Molekularmagnetismus.** Die Magnetisierung[1]) eines Körpers wird durch das magnetische Moment, das die magnetisierenden Kräfte in der Volumeinheit hervorrufen, gemessen. Das Verhältnis zwischen der erregenden magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ und der erregten Magnetisierung $\mathfrak{J}$ wird als magnetische Suszeptibilität bezeichnet, die somit definiert ist durch die Gleichung:

$$\varkappa = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}.$$

Multipliziert man diese auch Magnetisierungszahl genannte Größe mit dem Molekularvolumen, bezieht man also die Suszeptibilität auf äquivalente Mengen, so erhält man die Molekularsuszeptibilität oder den Molekularmagnetismus χ_M:

$$\chi_M = \varkappa \cdot V_M.$$

Die magnetische Induktion $\mathfrak{B}$, d. h. die gesamte magnetische Kraft in einem Punkte des Körpers setzt sich zusammen aus der Feldstärke und aus der Wirkung des erregten Magnetismus und ergibt sich nach der Formel:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + 4\pi\mathfrak{J}.$$

Die magnetische Permeabilität μ mißt das Verhältnis zwischen Induktion und Feldstärke, und daher gilt auch:

$$\mathfrak{B} = \mu\mathfrak{H}.$$

Im Vakuum ist μ gleich 1. In den paramagnetischen Stoffen wie das Eisen ist μ größer als 1; in den diamagnetischen Stoffen, also in den organischen Verbindungen ist μ kleiner als 1. Permeabilität und Suszeptibilität sind durch folgende Gleichung, welche aus den vorangehenden leicht abzuleiten ist, in einfacher Weise miteinander verknüpft.

$$\mu = 1 + 4\pi\varkappa,$$

oder umgeformt:

$$\varkappa = \frac{\mu - 1}{4\pi}.$$

---

[1]) Literatur: E. Wedekind, Magnetochemie, Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur. (Berlin 1911.)

Hieraus ist ersichtlich, daß die Suszeptibilität in paramagnetischen Körpern positiv und in diamagnetischen negativ ist, und daß Permeabilität und Suszeptibilität konstitutiven Einflüssen in völlig gleicher Weise folgen. Beide Größen und daher auch der Molekularmagnetismus sind unbenannte Zahlen. Die Werte des letzteren dienen unseren Betrachtungen als Unterlage; sie sind, da ihr Betrag durch eine sehr kleine negative Zahl dargestellt ist, aus Gründen der Uebersichtlichkeit durchweg mit dem Faktor -10^7 multipliziert.

Die Suszeptibilität eines Stoffs hängt von der Stärke der magnetisierenden Kraft ab, und daher ist bei ihrer experimentellen Ermittlung auf völlige Gleichheit der Versuchsanordnung streng Gewicht zu legen. Für die für uns in Betracht kommenden Zwecke wird die betreffende Substanz mit Wasser verglichen, das in demselben Gefäß unter genau den gleichen, ein für allemal festgelegten Bedingungen zur Untersuchung gelangt. Henrichsen[1]), der Flüssigkeiten untersucht, hängt das wagrechte röhrenförmige Gefäß bifilar im Interferrikum eines Elektromagneten auf und schließt aus der Größe der Torsion auf die Intensität der Magnetisierung. Pascal[2]) benützt ein U-Rohr, verbringt dessen einen Schenkel in das Interferrikum und bestimmt die beim Einschalten des Elektromagneten eintretende Niveauerniedrigung des in diesem Schenkel befindlichen Meniskus. Feste Substanzen untersucht er mit Hilfe einer magnetischen Wage. Sie werden in eine dünnwandige Glasröhre eingefüllt, die an einem Wagbalken senkrecht im Interferrikum aufgehängt ist und unten eine belastete Wagschale trägt. Erregung des Elektromagneten stört das Gleichgewicht, und aus der zur Wiederherstellung desselben erforderlichen Entlastung der Wagschale ist die Suszeptibilität berechenbar.

Nur wenige Forscher haben sich bis jetzt mit dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Magnetisierbarkeit befaßt. Die ausgedehnteste Untersuchung hat Pascal ausgeführt, der eigentümliche und bedeutungsvolle Regelmäßigkeiten auffand. Seine Versuche beschäftigen sich sowohl mit flüssigen als auch mit festen Körpern, zwischen welchen er keine Grenze zieht. Die als Basis dienende Suszeptibilität des Wassers nimmt er zu $-7{,}5 \times 10^{-7}$ an.

§ 151. **Der Atommagnetismus.** Schon Henrichsen[1]), der die ersten ausführlicheren Untersuchungen vornahm, hat das Durchblinken additiver Beziehungen bemerkt. Er beobachtete, daß der Molekularmagnetismus bei jeder Zunahme des Moleküls um CH_2 um einen nahezu gleichbleibenden Wert steigt und bei isomeren und metameren Stoffen mit gleicher Bindungsart häufig gleich groß ist. Doppelte Bindungen suchen den Molekularmagnetismus zu erniedrigen.

[1]) W. 34, 180 (1888).
[2]) A. ch. [8] 19, 1 (1910); 25, 289 (1912).

Der additive Charakter wurde von Pascal, der aber das Problem in anderer Weise angriff, vollauf bestätigt. Er ermöglicht, für die verschiedenen Elemente Atomkonstanten festzulegen, die man aus den Molekularmagnetismen berechnen und als Atomsuszeptibilität oder Atommagnetismus bezeichnen kann. Pascal schlug den umgekehrten Weg ein[1]; er bestimmte die Suszeptibilität der freien Elemente, berechnete daraus mit Hilfe des Atomgewichts die Atomsuszeptibilität und zeigte, daß die Werte des Molekularmagnetismus sich additiv aus den so erhaltenen Zahlen zusammensetzen. Mit diesem Rechenverfahren ist die wichtige Anschauung ausgesprochen, daß *die Elemente im gebundenen und im freien Zustande denselben Atommagnetismus besitzen.*

Die Atommagnetismen, von denen Pascal ausgeht, und die er am freien Element bestimmt, sind:

	$10^7 \times \chi_A$		$-10^7 \times \chi_A$
Chlor	209,5	Kohlenstoff	62,5
Brom	319,2	Schwefel	156
Jod	465		

Die Zahlen beziehen sich beim Chlor und Brom auf den flüssigen, bei den drei anderen Elementen auf den festen Aggregatzustand. Als Vertreter des Kohlenstoffs ist die Zuckerkohle genommen. Der Atommagnetismus des Wasserstoffs ist aus Verbindungen abzuleiten und ergibt sich aus Halogenderivaten auf einfachem Wege. Der Eintritt des Halogens erhöht den Molekularmagnetismus — gemeint ist stets der vom Vorzeichen befreite absolute Wert —, wie folgende Tabelle dies für das Chlor zeigt, in einer Reihe von Verbindungen um den gleichen Betrag.

Chlorderivate	$-10^7 \times \chi_M$ chlorhaltig	$-10^7 \times \chi_M$ chlorfrei	Δ
Monochloressigsäureäthylester	753	575	178
Monochloraceton	530	351	179
1,2,4-Trichlorbenzol	1109	574	3 × 178,3

In der mit „chlorhaltig" überschriebenen Spalte stehen die Molekularmagnetismen der Derivate, in der mit „chlorfrei" überschriebenen die der Stammsubstanzen. Die Differenzen Δ messen den Zuwachs beim Eintritt des Chlors und belaufen sich im Mittel auf 178,5. Aus ihnen findet sich für den Atommagnetismus χ_H des Wasserstoffs:

$$\chi_H = \chi_{Cl} - \Delta$$
$$= -10^{-7}(209,5 - 178,5) = -31 \times 10^{-7}.$$

[1]) Bl. [4] 5, 1060 (1909). A. ch. [8] 19, 10 (1910).

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate ergeben die Werte $-30{,}5\times10^{-7}$ und $-29{,}5\times10^{-7}$, so daß als Gesamtmittel

$$\chi_H = -30{,}5\times10^{-7}$$

zu setzen ist. Pascal behält diese Zahl endgültig bei und legt dar, daß sie auch aus dem Einfluß der Homologie entspringt. Nachstehende Beispiele beleuchten diesen Einfluß und lassen erkennen, daß das diamagnetische Aequivalent der CH_2-Gruppe durch die verschiedenartigsten Stoffklassen hindurch so gut wie konstant ist.

Einfluß der CH_2-Gruppe		beobachtet		berechnet[1])
		$-10^7\times\chi_M$	Δ	$-10^7\times\chi_M$
Hexan	C_6H_{14}	796	$2\times120{,}5$	802
Octan	C_8H_{18}	1037	2×130	1049
Decan	$C_{10}H_{22}$	1297		1296
Benzol	C_6H_6	574	125	573
Toluol	$C_6H_5CH_3$	699	122	696,5
Metaxylol . . .	$C_6H_4(CH_3)_2$	821	$2\times126{,}5$	820
Paracymol . . .	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	1074		1067
Methylalkohol . .	$CH_3\cdot OH$	228	129	232,5
Aethylalkohol . .	$C_2H_5\cdot OH$	357	122	356
Propylalkohol . .	$C_3H_7\cdot OH$	479	$5\times122{,}6$	479,5
Octylalkohol . .	$C_8H_{17}\cdot OH$	1092		1097
Ameisensäure . .	$H\cdot CO_2H$	207	122	206,5
Essigsäure . . .	$CH_3\cdot CO_2H$	329	124	330
Propionsäure . .	$C_2H_5\cdot CO_2H$	453		453,5
Methylamin . .	$CH_3\cdot NH_2$	281	$4\times122{,}5$	273
Isoamylamin . .	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2\cdot NH_2$	770		767
Anilin	$C_6H_5\cdot NH_2$	651	124	651,5
Methylanilin . .	$C_6H_5\cdot NH(CH_3)$	775	122	775
Dimethylanilin .	$C_6H_5\cdot N(CH_3)_2$	897		898,5

Als allgemeinen Mittelwert kann man für die dem Zuwachs um eine CH_2-Gruppe entsprechende Differenz Δ die Zahl $-123{,}5\cdot10^{-7}$ annehmen und bekommt somit:

[1]) Berechnet unter Zuhilfenahme der im nächsten Paragraphen besprochenen Korrektionsgrößen.

$$\chi_H = \frac{1}{2}(\Delta - \chi_O)$$
$$= \frac{-10^{-7}}{2}(123{,}5 - 62{,}5) = -30{,}5 \times 10^{-7},$$

also für den Atommagnetismus des Wasserstoffs genau den gleichen Wert wie oben.

Nach Pascal mißt dieser Wert den Atommagnetismus nicht nur des gebundenen sondern auch des freien Wasserstoffs. Kamerlingh Onnes und Perrier[1]) haben die Suszeptibilität des flüssigen Wasserstoffs bestimmt, und aus ihrem etwa auf 10 Prozent genauen Befund ergibt sich der Atommagnetismus zu -27×10^{-7}; er stimmt also tatsächlich mit dem theoretisch abgeleiteten überein.

§ 152. **Einfluß der Struktur auf den Molekularmagnetismus.** Die Hypothese vom gleichen Atommagnetismus gebundener und freier Elemente kann nicht streng und konsequent durchgeführt werden, denn das magnetische Verhalten der Atome wechselt mit ihrer Bindungsart und der Struktur. Pascal trägt diesem Umstand Rechnung, indem er die konstitutiven Einflüsse durch Korrektionsgrößen ausdrückt. Der Kohlenstoff ist in der Aethylenbindung weniger diamagnetisch als in der einfachen Bindung und erfordert pro Doppelbindung die sehr erhebliche Korrektion von $+57 \times 10^{-7}$. Sind zwei Aethylenbindungen vorhanden, so ist die Korrektion etwas geringer als der verdoppelte Betrag. Sind mehr als zwei Aethylenbindungen vorhanden, so zählen nur die beiden ersten, und die übrigen scheinen wirkungslos. Der Benzolkern hat seinen eigenen Charakter; er vergrößert den Diamagnetismus und entspricht somit nicht der Kekuléschen Formel.

	Korrektion[2])
Für eine Aethylenbindung	$+57 \times 10^{-7}$
Für zwei und mehr Aethylenbindungen	$+110 \times 10^{-7}$
Für einen Zyklohexanring	$+31 \times 10^{-7}$
Für einen Benzolkern	-15×10^{-7}
Für die Naphthalinkerne	$-63{,}5 \times 10^{-7}$

Die Hypothese ist auf den Sauerstoff, da dieser sich bald paramagnetisch, bald diamagnetisch verhält, überhaupt nicht anwendbar. Der Atommagnetismus des Sauerstoffs ist in den Aldehyden und Ketonen nahezu gleich und positiv, während er in den Alkoholen, Aethern, Karbonsäuren und deren Estern negativ ist. Auch der Stickstoff erweist sich Wechseln unterworfen; er bleibt aber stets diamagnetisch.

---

[1]) Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam. Wisk. en Natk. Afd. **20**, 75 (1911). — C. **1911**, II, 340.

[2]) Ueber die Korrektion, welche die verschiedenen Stellungen von tertiären und quartären Kohlenstoffatomen erfordern, siehe A. ch. [8] **19**, 43 (1910).

	Atommagnetismus[1])
Hydroxyl- und Aethersauerstoff	-48×10^{-7}
Karbonylsauerstoff in Karbonsäuren und deren Estern .	-35×10^{-7}
Karbonylsauerstoff in Monoamiden von Karbonsäuren .	-16×10^{-7}
Karbonylsauerstoff in Diamiden und Imiden	-22×10^{-7}
Karbonylsauerstoff in Aldehyden und Ketonen	$+18 \times 10^{-7}$
Nitrososauerstoff	$+36{,}5 \times 10^{-7}$
Stickstoff in aliphatischen Aminen	-58×10^{-7}
Stickstoff in Nitrilen und aromatischen Aminen . . .	-48×10^{-7}
Nitrogruppe in aliphatischen Verbindungen	$-92{,}5 \times 10^{-7}$
Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen	-96×10^{-7}

Selbst die Halogene, die doch als ein Fundament des ganzen Rechenverfahrens eigentlich konstante Werte ergeben sollten, sind nicht frei von Schwankungen. Pascal bucht bei Chlorderivaten folgende zum Teil sehr gewaltige Defizite.

Chlorderivate der Paraffine		$-10^7 \times \chi_M$ beobachtet	$-10^7 \times \chi_M$ berechnet	Defizit
Propylchlorid	C_3H_7Cl	581	610,5	29,5
Isoamylchlorid	$C_5H_{11}Cl$	822	857,5	35,5
Octylchlorid	$C_8H_{17}Cl$	1197	1228	31
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	621	666	45
Amylenchlorid	$C_5H_{10}Cl_2$	991	1036,5	45,5
Aethylidenchlorid . . .	$CH_3 \cdot CHCl_2$	598	666	68
Amylidenchlorid	$C_4H_9 \cdot CHCl_2$	973	1036,5	63,5
Oenanthylidenchlorid . .	$C_6H_{13} \cdot CHCl_2$	1214	1283,5	69,5
Methylchlorid	CH_3Cl	333	363,5	30,5
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	486	542,5	56,5
Chloroform	$CHCl_3$	607	721,5	114,5
Tetrachlorkohlenstoff . .	CCl_4	684	900,5	216,5

Er bringt diese Defizite mit der Eigenschaft, leicht Halogenwasserstoff abzuspalten und eine Aethylenbindung auszubilden, in Zusammenhang und stellt die Erklärung auf, diese Aethylenbindung sei im Halogenderivat

[1]) Diese von Pascal gegebenen Zahlen sind das Mittel von Werten, die vielfach ziemlich weit auseinanderliegen. Welche Vorsicht man bei der Verwertung derselben walten lassen muß, zeigt [illegible] z. B. beim Diäthylkarbonat, in welchem der [illegible] viel größer als sonst ist und $-72{,}5 \times 10^{-7}$ [illegible]uf $-49{,}5 \times 10^{-7}$ beläuft, hat er einen viel

bereits in einer gewissen durch Strukturformeln nicht ausdrückbaren Vorstufe vorhanden [1]). Wie eine wahre Aethylenbindung, nur in geringerem Grade, drücke diese verborgene den Diamagnetismus herab. Daß diese Erklärung nicht ausreicht, beweisen die Derivate des Methans. Ausbildung einer Aethylenbindung ist hier unmöglich, und Häufung des Halogens treibt das Defizit ins Ungemessene.

Wie weit der Einfluß der Häufung in anderen Fällen geht und das Rechenverfahren modifiziert, läßt sich aus dem bis jetzt bekannten Tatsachenmaterial nicht ablesen und härrt noch der Aufklärung. Pascal zieht aus seinen magnetischen Forschungen sehr weitgehende Schlüsse. Er überträgt seine Erfahrungen auf das Gebiet der Tautomerie [2]) und versucht, insbesondere auch bei Farbstoffen, Entscheidungen zwischen den tautomeren Formeln zu treffen. Lifschitz und Rosenbohm [3]) verwenden die Methode zur Untersuchung innerkomplexer Substanzen und finden, daß bei Verschiedenheit der Nebenvalenzverteilung eine Umkehrung des Vorzeichens der Suszeptibilität eintreten kann. Chromoisomere mit ähnlicher innerkomplexer Struktur zeigen relativ kleine Unterschiede der Suszeptibilität.

Magnetische Doppelbrechung.

§ 153. **Die spezifische magnetische Doppelbrechung.** Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines linear polarisierten Lichtstrahls, der eine in einem magnetischen Felde befindliche Flüssigkeit senkrecht zu den Kraftlinien durchdringt, ist verschieden, je nachdem die Polarisationsebene parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien liegt. Infolgedessen verwandelt sich bei einem schief zu den Kraftlinien polarisierten Strahl die lineare Polarisation in eine elliptische. Cotton und Mouton [4]) lassen die Kraftlinien wagrecht verlaufen und neigen die Polarisationsebene des gleichfalls wagrechten Strahls um einen Winkel von 45° gegen sie. Das aus der Flüssigkeit austretende elliptisch polarisierte Licht wird durch ein sogenanntes Viertelwellenlängen-Blättchen wieder linear polarisiert und der Winkel zwischen dieser neuen und der ursprünglichen Polarisationsebene mit Hilfe eines Nicols und eines Halbschattensystems ermittelt. Dieser Winkel ist proportional dem Unterschied der Brechungsexponenten des außerordentlichen und ordentlichen Strahls und kennzeichnet daher die Größe der magnetischen Doppelbrechung.

Cotton und Mouton beziehen alle Ergebnisse auf eine Vergleichssubstanz und wählen als solche das Nitrobenzol, da dieses verhältnismäßig

[1]) Bl. [4] **7**, 47 (1910). A. ch. [8] **19**, 63 (1910).
[2]) A. ch. [8] **25**, 355 (1912). Bl. [4] **9**, 809, 868 (1911). **11**, 111, 201, 636 (1912).
[3]) Z. El. Ch. **21**, 499 (1916).
[4]) A. ch. [8] **11**, 145 (1907); **19**, 153 (1910); **20**, 194 (1910); **28**, 209 (1913).

sehr stark magnetisch doppelbrechend ist. Sie berechnen, wieviel mal größer der beobachtete Winkel bei der betreffenden Substanz als beim Nitrobenzol ist und nehmen das 100fache dieses Verhältnisses als Maß der magnetischen Doppelbrechung. Den Quotienten aus dieser Zahl b und der Dichte bezeichnen sie mit b_s und nennen ihn spezifische magnetische Doppelbrechung. Ihre Angaben beziehen sich auf gewöhnliche Temperatur[1]) und auf die gelben Quecksilberstrahlen von der Wellenlänge 578 μμ. Da auch Suspensionen und kolloide Lösungen magnetische Doppelbrechung zeigen, so ist sorgfältig darauf zu achten, daß die zu untersuchenden Flüssigkeiten frei von herumschwimmenden Teilchen und möglichst optisch leer sind.

§ 154. **Die magnetische Doppelbrechung aromatischer Verbindungen.** Cotton und Mouton teilen die Substituenten, je nachdem sie den Wert b_s des Benzols erniedrigen oder erhöhen, in *subtraktive* und *additive* ein. Subtraktiv sind in erster Linie die Halogene und die halogenhaltigen Gruppen. Wie die nachstehende Tabelle lehrt, scheint mit der Häufung des Halogens der subtraktive Charakter verstärkt zu werden.

Subtraktive Wirkungen der Halogene		b	b_s
Benzol	C_6H_6	23,3	26,5
Chlorbenzol	$C_6H_5 \cdot Cl$	28,8	26,0
Fluorbenzol	$C_6H_5 \cdot F$	25,5	24,8
Brombenzol	$C_6H_5 \cdot Br$	25,7	17,1
Jodbenzol	$C_6H_5 \cdot J$	24,8	13,5
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	24,5	28,2
Benzylchlorid	$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	24,2	21,8
Benzalchlorid	$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	23,8	19,0
Benzotrichlorid	$C_6H_5 \cdot CCl_3$	25,4	18,4

Additive Wirkungen üben vorwiegend solche Gruppen aus, die eine dem Benzolring konjugierte Doppelbindung enthalten. An der Spitze marschiert die Nitrogruppe; ihr folgen das Karbonyl, die Karbimgruppe und das Cyan, also lauter Gruppen, die sich auch sonst optisch hervortun, z. B. Chromophore sind. Folgende Tabelle erläutert dies näher.

Soweit sich aus den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen ein Schluß ziehen läßt, scheint die Konjugation mit dem Benzolring ein wichtiger und wesentlicher Faktor zu sein. So verhält sich das Cyan ganz verschieden, je nachdem es unmittelbar am Ring oder aber an einer Seiten-

[1]) Schwankend zwischen 18° und 22°.

Additive Wirkungen		b	b_s
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	100	83,5
Benzaldehyd	$C_6H_5 \cdot CHO$	59,5	56,6
Benzoylchlorid	$C_6H_5 \cdot COCl$	66	54
Acetophenon	$C_6H_5 \cdot COCH_3$	49	47,5
Benzylidenmethylamin . .	$C_6H_5 \cdot CH : NCH_3$	45,8	46,5
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$	39,5	39,0
Benzoesäureäthylester . .	$C_6H_5 \cdot COOC_2H_5$	37	35

kette haftet. Im Benzonitril $C_6H_5 \cdot CN$ ist es dem Ring konjugiert und wirkt additiv; der Wert von b_s steigt auf 39. Im Benzylcyanid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$ ist es nicht mehr konjugiert und wirkt subtraktiv; der Wert von b_s sinkt auf 22,2. Der bedeutsame Einfluß der Konjugation äußert sich in mehrseitiger Weise. Das Aethylbenzol als Homologes des Benzols stellt sich einfach neben dieses; das Styrol hingegen geht ihm weit voran. Verlängerung des konjugierten Systems, insbesondere Angliederung eines zweiten Benzolrings verleiht den erhöhenden Einflüssen, wie nachstehende Tabelle beleuchtet, gesteigerten Nachdruck.

Einflüsse von Konjugationen		b	b_s
Aethylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	21,5	24,8
Styrol	$C_6H_5 \cdot CH : CH_2$	36,8	40,5
Phenylbutadien	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH_2$	64	66
Diphenyläthylen	$C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) : CH_2$	48	46,5
Zimtsäureäthylester . . .	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$	60	57
Benzophenon	$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$	57,2	51,2
α-Chlornaphthalin . . .	$C_{10}H_7 \cdot Cl$	108	90
α-Naphthonitril	$C_{10}H_7 \cdot CN$	166	149
α-Nitronaphthalin . . .	$C_{10}H_7 \cdot NO_2$	— [1]	173,5
Safrol	$CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	24,1	21,9
Isosafrol	$CH_2O_2C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$	49,5	43,8

Die aufgezählten Naphthalinderivate zeigen, daß die Anellierung eines zweiten Benzolkerns ein äußerst wirksamer Faktor ist und die Werte

[1]) Der Wert von b_s ist aus Lösungen ermittelt.

von b_s auf über das Dreifache zu erhöhen vermag. Der höchste Wert wird im Nitronaphthalin, wo Anellierung und Substituent miteinander wetteifern, erreicht. Rückt die Doppelbindung vom Benzolring ab, so erlischt, wie aus dem Vergleich des Safrols mit dem Isosafrol entspringt, der additive Charakter, um dem subtraktiven Platz zu machen.

Einerseits die Wichtigkeit des Benzolkerns, andererseits die steigernden Einflüsse der Chromophore legen die Frage nahe, ob auch den Auxochromen eine besondere Rolle bei der magnetischen Doppelbrechung beschieden sei. Bis jetzt ist hierüber noch wenig bekannt. Das Methoxyl erniedrigt im Anisol $C_6H_5 \cdot OCH_3$ den Wert von b_s auf 22,4 und die Aminogruppe im Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$ sogar auf 15,6. Auch das Hydroxyl erniedrigt ziemlich stark, und so liegt die Vermutung nahe, daß die Auxochrome ausgesprochen subtraktive Gruppen seien.

Das Vermögen des Benzols, im magnetischen Felde das Licht in genügend starker erkennbarer Weise doppelt zu brechen, hängt mit seinem spezifischen aromatischen Charakter zusammen. Cotton und Mouton heben hervor, daß beim Zyklohexan eine Doppelbrechung nicht nachweisbar und daß sie beim Zyklohexen noch extrem schwach ist. Analog dem Benzolkern sind auch gewisse andere ähnliche Ringsysteme zur magnetischen Doppelbrechung des Lichts befähigt, so das des Furans, Pyrrols, Thiophens und Pyridins. Anellierung begünstigt diese Fähigkeit, und so erhöht sich beim Uebergang vom Pyridin zum Chinolin die Zahl b_s von 27 auf 75,8.

§ 155. **Die magnetische Doppelbrechung aliphatischer Verbindungen.** Der Unterschied zwischen den additiven und subtraktiven Gruppen besteht auch in der aliphatischen Reihe, nur tritt er hier auf andere Weise in Erscheinung. Die Werte von b_s, die auch bei Gegenwart additiver Gruppen meistens nur klein sind, verringern sich durch subtraktive Gruppen so weit, daß sie das Vorzeichen wechseln und negativ werden.

Die magnetische Doppelbrechung der Halogenderivate des Methans und Aethans ist negativ. Hinzufügung einer additiven Gruppe wirkt den negativen Werten entgegen und vermag, wie der Vergleich des Chlorpikrins mit dem Chloroform lehrt, unter Umständen wieder positive zu schaffen. Eigenartig sind die Verhältnisse bei Häufungen. Der Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 ist abweichend vom Chloroform $CHCl_3$ nicht mehr merklich doppelbrechend; der Eintritt des vierten Halogenatoms übt also keinen subtraktiven sondern einen additiven Einfluß aus.

Ebenfalls nach der negativen Seite hin kann die magnetische Doppelbrechung manchmal stark anschwellen. Im Aethylsenföl macht sich dies bereits deutlich geltend, und im Schwefelkohlenstoff hat b_s dieselbe Größenordnung wie in vielen Benzolderivaten erreicht.

Aliphatische Verbindungen		b	b_s
Nitromethan	$CH_3(NO_2)$	+3,6	+3,5
Chlorpikrin	$CCl_3(NO_2)$	+3,4	+2,1
Aceton	CH_3COCH_3	+1,6	+2,0
Isopren	$CH_2 : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$	+2,7	+4,0
Chloroform	$CHCl_3$	−2,8	−1,9
Bromoform	$CHBr_3$	−6,8	−2,3
Aethylenbromid	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	−7,1	−3,2
Tribromessigsäureäthylester .	$CBr_3 \cdot CO_2C_2H_5$	−2,2	−1,0
Methyljodid	CH_3J	−2,9	−1,3
Methylenjodid	CH_2J_2	−12,3	−3,7
Aethylsenföl	C_2H_5NCS	−8,4	−8,3
Schwefelkohlenstoff.	CS_2	−19,6	−15,6

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene.

§ 156. **Die magnetische Molekularrotation.** Während die Doppelbrechung Auskunft über die magnetischen Einflüsse quer zu den Kraftlinien gibt, erschließt die Drehung des polarisierten Lichtes das Feld parallel zu diesen Linien. Der Lichtstrahl geht in der Richtung der Kraftlinien durch die Flüssigkeit, und der Drehungswinkel ist der Länge der durchstrahlten Schicht und der Feldstärke proportional. Der Drehungssinn ist bei organischen Stoffen stets positiv, d. h. die Polarisationsebene wird bei allen in derselben Richtung gedreht, in welcher der das magnetische Feld erzeugende elektrische Strom kreist. Für chemische Zwecke wird nicht das absolute, sondern ein relatives Drehungsvermögen ermittelt, nämlich das Verhältnis der Drehungen, welche die betreffende und die Vergleichssubstanz unter genau gleichen Bedingungen zeigen. Gewöhnlich dient Wasser als Vergleichssubstanz, und aus dessen Rotationsvermögen, welches von der Temperatur nach Roger und Watson[1]) nach der Formel

$$\rho = 0{,}013\,11 - 4t \cdot 10^{-7} - 4t^2 \cdot 10^{-8}$$

abhängt, kann dann leicht das absolute Drehungsvermögen berechnet werden.

Durch Beziehen auf äquimolekulare Mengen erhält man die *molekulare magnetische Drehung* oder *magnetische Molekular-*

[1]) Ph. Ch. **19**, 357 (1896).

rotation. Bezeichnet man sie mit R_M, den Drehungswinkel und das Molekularvolumen der Substanz mit r und V_M, ferner den Drehungswinkel und das Molekularvolumen des Wassers mit r_W und V_W, so ist R_M definiert durch:

$$R_M = \frac{r \cdot V_M}{r_W \cdot V_W}.$$

Während das absolute Drehungsvermögen die Dimension $[cm^{-\frac{1}{2}} g^{-\frac{1}{2}} sec]$ hat, ist die so festgelegte Molekularrotation eine reine Zahl.

Zur Bestimmung der Drehungswinkel verbringt man das die Substanz enthaltende Polarisationsrohr in eine stromdurchflossene Drahtspule, an deren Enden sich die Nicols befinden[1]). Perkin[2]) und ebenso Kauffmann[3]) verwenden keine Spule, sondern einen sehr starken Elektromagneten, dessen Pole sich gegenüberstehen und in der Richtung ihrer Verbindungslinie durchbohrt sind. Das Polarisationsrohr kommt konaxial mit den Durchbohrungen, die an ihren äußeren Enden die Nicols tragen, in das Interferrikum. Als Lichtquelle dient die gelbe Natriumflamme. Die Zahlenangaben beziehen sich meistens auf 15°, zum Teil auch auf Zimmertemperatur. Mit steigender Temperatur nimmt in der Regel das magnetische Drehungsvermögen ab; die Aenderung ist aber nur gering.

§ 157. **Die magnetische Molekularrotation aliphatischer Verbindungen.** Die magnetische Molekularrotation verhält sich bald angenähert additiv, bald rein konstitutiv. In der aliphatischen Reihe wiegt der additive Charakter vor, und Isomere, die der gleichen Stoffklasse angehören, liefern nahezu gleiche Werte. Die Isoverbindungen drehen etwas stärker; beim Uebergang z. B. vom Hexan zum Isohexan steigt R_M von 6,67 auf 6,77, also nur um 0,10 oder um 1,5 Prozent.

Perkin[4]), der in jahrelanger Arbeit zahlreiche Verbindungen untersuchte, leitete Atom- und Gruppenkonstanten ab, die im großen Ganzen in guter Annäherung eine theoretische Vorausberechnung ermöglichen. Für Chlor und Brom hat Humburg[5]) die Zahlen 1,675 und 3,563 gefunden, die von den Konstanten Perkins nur unerheblich abweichen. Siehe die obere Tabelle auf der nebenstehenden Seite.

Die magnetische Molekularrotation ist gegen gewisse konstitutive Einflüsse ziemlich empfindlich. Zu erwähnen ist zunächst der Einfluß des Ringschlusses, der deprimierend wirkt[6]). Die Erniedrigung hängt von der Größe des Rings und der Natur der Substituenten ab und kann im

[1]) Schönrock, Ph. Ch. **11**, 753 (1893). — Humburg, Ph. Ch. **12**, 401 (1893).
[2]) Soc. **69**, 1026 (1896). Ph. Ch. 21, 451 (1896).
[3]) Ph. Ch. **55**, 549 (1906).
[4]) Soc. **45**, 574 (1884); **55**, 753 (1889); **67**, 255 (1895); **69**, 1025 (1896); **81**, 292 (1902). Ph. Ch. **21**, 451, 561 (1896).
[5]) Ph. Ch. **12**, 414 (1893).
[6]) Perkin, Soc. **81**, 292 (1902).

Element	Konstante	Gruppe	Konstante
Kohlenstoff	0,515	Karbonyl, in Aldehyden .	0,776
Wasserstoff	0,254	Karbonyl, in Ketonen . .	0,850
Sauerstoff, in Alkoholen .	0,191	Karboxyl	1,162
Chlor	1,734	Karbmethoxyl	2,065
Brom	3,562	Karbäthoxyl	3,152
Jod	7,757	Cyan	1,028
Stickstoff, in Aminen . .	0,717	Nitrogruppe	0,483

Ungesättigte Verbindungen		R_M	Δ
Hexan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	6,670	
Hexylen	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$	7,473	0,803
Diallyl	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	8,420	0,947
Hexatrien	$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$	12,196	3,776
Zyklohexan	C_6H_{12}	5,664	
Zyklohexen	C_6H_{10}	6,392	0,728
$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzol . . .	C_6H_8	8,093	1,701
Benzol	C_6H_6	11,284	3,191
Propylchlorid	$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	5,056	
Allylchlorid	$CH_2=CH-CH_2Cl$	6,008	0,952
Propylalkohol	$CH_3-CH_2-CH_2(OH)$	3,768	
Allylalkohol	$CH_2=CH-CH_2(OH)$	4,682	0,914
Valeriansäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CO_2H$	5,513	
Allylessigsäure	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CO_2H$	6,426	0,913
Propylmalonsäureester . .	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$	10,367	
Allylmalonsäureester . .	$CH_2=CH-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$	11,281	0,914
Buttersäureester	$CH_3-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$	6,477	
Crotonsäureester	$CH_3-CH=CH-CO_2C_2H_5$	7,589	1,112
Bernsteinsäureester . . .	$C_2H_5O_2C-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$	8,380	
Maleinsäureester	$C_2H_5O_2C-CH=CH-CO_2C_2H_5$	9,625	1,245

allgemeinen Durchschnitt zu 0,6 angesetzt werden. Eine größere Abweichung von diesem Mittelwert stellt sich gerade im interessantesten Falle, nämlich beim Uebergang vom Hexan zum Zyklohexan ein. Der Wert von R_M beträgt beim Hexan 6,670 und beim Zyklohexan 5,664, die Erniedrigung also 1,006 und somit erheblich mehr als die Durchschnittszahl 0,6. Der Einfluß aller dieser Ringschlüsse ist aber doch nur recht gering, denn allein schon die beim Ringschluß notwendige Wegnahme zweier Wasserstoffatome würde die Werte von R_M um 0,508 erniedrigen.

Sehr viel ausgeprägter und nachdrucksvoller ist der Einfluß der Doppelbindungen. Er besteht in einer starken Erhöhung der Werte, die sich im Falle von Konjugationen auf mehrere Einheiten belaufen kann. Schon im Karbonyl macht sich dieser Einfluß geltend. Hätte der Kohlenstoff und Sauerstoff darin dieselbe Konstante wie sonst, so berechnete sich die Konstante dieser Gruppe zu 0,706, also zu einem kleineren als oben angegebenen Betrage. Der Unterschied ist aber noch unbedeutend. Viel größer und ins Gewicht fallend ist er, wie die Tabelle auf der vorangehenden Seite lehrt, bei der Aethylenbindung[1]).

Da, wo die Aethylenbindung keiner anderen Doppelbindung konjugiert ist, schwankt ihr durch die Differenz Δ gemessener Einfluß ungefähr um den Mittelwert 0,9; bei Kohlenwasserstoffen ist er oft auch kleiner. Bestehen aber Konjugationen, so erhebt er sich und schnellt in Stoffen mit drei Aethylenbindungen, im Hexatrien und Benzol, so gewaltig in die Höhe, daß die beobachteten Werte sich auf mehr als das Doppelte der theoretischen belaufen. Auch wenn die Aethylenbindung dem Karbäthoxyl konjugiert ist, verstärkt sich allerdings in viel bescheidenerem Maße ihr Einfluß. Perkin nimmt als Gesamtmittel bei Karbonsäureester den Wert Δ zu 1,112 an; die magnetische Molekularrotation eines Esters würde hiernach durch die Gegenwart einer Aethylenbindung um 1,620 Einheiten gesteigert werden.

Das Hauptergebnis der Untersuchung aliphatischer Verbindungen ist also der Nachweis, daß *der additive Charakter des magnetischen Drehungsvermögens vor allem und in hohem Grade durch die Gegenwart von Systemen konjugierter Doppelbindungen gestört wird.*

§ 158. **Die magnetische Molekularrotation aromatischer Verbindungen.** Störungen, welche jene der Fettreihe noch weit übertreffen und von viel höherer Größenordnung sind, wurden von Perkin[2]) bei Benzolderivaten festgestellt. So berechnet sich aus den oben gegebenen Atomkonstanten z. B. für das Dimethylanilin der Wert von R_M zu 7,631 oder, wenn man die drei Doppelbindungen des Benzolkerns mit $3 \times 0,9$

---

[1]) Perkin, Soc 45, 561 (1884); 49, 205 (1886); 67, 261 (1895); 91, 835, 851 (1907).
[2]) Soc. 69, 1025 (1896). Ph. Ch. 21, 451, 561 (1906).

in Anschlag bringt, zu 10,331. Die Messung ergibt 22,888; diese Zahl weicht von der vorausberechneten so ungeheuer ab, daß alle Unsicherheiten des Rechenverfahrens völlig dagegen verblassen. Selbst wenn der für das Benzol erhaltene Wert zum Ausgangspunkt der Rechnung gewählt wird, bleibt die Abweichung immer noch übermäßig groß.

Eine Klärung dieser Verhältnisse brachte die Entdeckung Kauffmanns[1]), daß zwischen diesen Abweichungen und der Teslalumineszenz ein Zusammenhang besteht. Er berechnet unter Zugrundlegung der von Perkin gegebenen Atomkonstanten, um welchen Betrag ein Benzolderivat anomaler als das Benzol selbst ist, und nennt diesen Betrag *magneto-optische Anomalie*. Es zeigt sich dann, daß Benzolderivate, deren Dämpfe zur blauvioletten Teslalumineszenz befähigt sind, zugleich auch magneto-optisch anomal sind, und daß Leuchtfähigkeit und Anomalie sich im großen ganzen parallel laufen. Leuchtfähigkeit tritt auf, wenn die Anomalie größer als ungefähr 1 ist. Damit ist als wahre Ursache der Anomalie die Gegenwart der Auxochrome erkannt und ein Maßstab für die auxochrome Wirksamkeit von Atomgruppen aufgefunden.

Auxochromhaltige Benzolderivate	Substituenten		R_M	Anomalie
Benzol	—		11,284	± 0
Aethylbenzol	C_2H_5		13,414	0,084
Benzylamin	$CH_2 \cdot NH_2$		13,646	0,368
Anisol	OCH_3		13,958	1,460
Acetanilid	$NH \cdot COCH_3$		16,003	1,949
Hydrochinondimethyläther	OCH_3	OCH_3	16,717	2,999
Anilin	NH_2		16,076	3,821
p-Anisidin	NH_2	OCH_3	18,306	4,834
Methylanilin	$NH \cdot CH_3$		19,624	6,346
Dimethylanilin	$N(CH_3)_2$		22,888	8,587
Diäthylanilin	$N(C_2H_5)_2$		25,163	8,816
Dimethyl-p-phenylendiamin	$N(CH_3)_2$	NH_2	26,239	10,967

Die vorstehende Tabelle gibt von der Wirksamkeit der Auxochrome, wenn man die Anomalie als Maßstab[2]) betrachtet, nahezu dasselbe Bild wie die Farbenchemie. Das Aethyl ist kein Auxochrom und verhält sich

[1]) B. 34, 682 (1901).

[2]) Selbstverständlich handelt es sich nicht um einen genauen, sondern nur um einen angenäherten Maßstab, denn für eine richtige Berechnung der Anomalie sind die Perkinschen Atomkonstanten lange nicht zuverlässig genug.

normal. Die Aminogruppe wirkt von der Seitenkette aus kaum, im Kern sofort aber sehr kräftig. Einführung eines zweiten Auxochroms in die Parastellung [1]) steigert die Anomalie, welche bei den bis jetzt untersuchten Stoffen im Dimethyl-p-phenylendiamin das Maximum erreicht.

Die Halogene entfernen sich von den Auxochromen und liefern nur kleine Werte der Anomalie, die bei kernständigem Chlor sogar negativ ist. Auch die Chromophore ergeben negative Anomalien; in dieser Richtung zeichnet sich besonders die Nitrogruppe aus.

Auxochromfreie Benzolderivate	Substituenten	R_M	Anomalie
Jodbenzol	J	19,108	+ 0,321
Benzylchlorid	CH_2Cl	14,014	+ 0,228
Brombenzol	Br	14,506	− 0,086
Benzaldehyd	CHO	11,864	− 0,196
Benzonitril	CN	11,857	0,201
Chlorbenzol	Cl	12,510	− 0,253
Benzoesäureester	$CO_2C_2H_5$	13,854	0,328
Acetophenon	$COCH_3$	12,597	0,560
Benzoylchlorid	COCl	12,383	− 1,116
Nitrobenzol	NO_2	9,361	− 2,152

Treten in chromophorhaltige Benzolderivate Auxochrome ein, dann entsteigt die Anomalie wieder dem negativen Gebiet und kann, wie der Anthranilsäureester beweist, sogar größer als in der chromophorfreien Substanz werden. Die nachfolgende Tabelle, die außer Messungen Perkins auch solche Kauffmanns [2]) enthält, gibt darüber Auskunft.

Enthält ein Benzolderivat dem Ring konjugierte Aethylenbindungen, so wirken diese auxochromähnlich und rufen beträchtliche positive Anomalien hervor. Für die Berechnung der nachstehenden Werte ist als Aequivalent der Aethylenbindung bei Kohlenwasserstoffen die Zahl 0,900 und bei Karbonsäureestern und Ketonen die Zahl 1,112 angenommen.

Eintritt von Auxochromen steigert die Anomalie noch weiter, dagegen bewirkt Abrücken der Aethylenbindung vom Benzolkern, wie das Eugenol beweist, ein starkes Sinken derselben. Die Anomalie des Zimtsäureesters und des Benzalacetons ist, obwohl die Aethylenbindung bei Verkettung mit einem Säurerest an Auxochromähnlichkeit einbüßt, höher

[1]) Auch in den anderen Stellungen. Begründung siehe: H. Kauffmann, Die Auxochrome. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. XII, S. 89 (Stuttgart 1907).

[2]) Ph. Ch. 55, 547 (1906).

Zusammenwirken von Auxochrom und Chromophor		R_M	Anomalie
Benzoesäureester	$C_6H_5 \cdot CO_2C_2H_5$	13,85	−0,32
Salicylsäureester	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$	15,37	+0,99
Dimethylgentisinsäureester	$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO_2C_2H_5$	20,43	+3,76
Anthranilsäureester	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$	22,59	+7,38
Acetophenon	$C_6H_5 \cdot COCH_3$	13,00	−0,56
Chinacetophenondimethyläther	$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot COCH_3$	19,00	+3,31
Benzaldehyd	$C_6H_5 \cdot CHO$	11,86	−0,20
Salicylaldehydmethyläther	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$	14,19	+0,91
Salicylaldehyd	$HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$	13,29	+1,04
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	9,36	−2,15
o-Nitroanisol	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$	12,38	+0,87

Ungesättigte Benzolderivate		R_M	Anomalie
Styrol	$C_6H_5 \cdot CH : CH_2$	16,04	2,32
Propenylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$	17,60	2,85
Zimtsäureester	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2C_2H_5$	20,01	3,17
Benzalaceton	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$	19,24	3,43
Anethol	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$	21,09	5,13
Isoeugenol	$(CH_3O)(HO)C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$	21,47	5,32
Eugenol	$(CH_3O)(HO)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$	18,73	2,58
2,5-Dimethoxymethylstyrol	$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$	21,56	4,39

als die des Styrols. Der Grund ist der, daß hier die Anomalie zwei Ursachen hat. Die eine Ursache ist wie sonst die Konjugation der Aethylenbindung mit dem Benzolring, die andere hingegen die mit einem Karbonyl. Diese beiden Anomalien bestimmen einander gegenseitig und lassen sich nicht getrennt beurteilen.

Da der Ring der violett fluoreszierenden Benzolderivate sich im D-Zustande befindet, und dieser Zustand durch Auxochrome oder auxochromähnliche Gruppen hervorgerufen wird, so folgt, daß zwischen Fluoreszenz und magneto-optischer Anomalie Beziehungen bestehen müssen. Kauffmann[1]) hat nachgewiesen, daß in der Tat *die violett fluoreszierenden*

[1]) Ph. Ch. 55, 547 (1906).

Benzolderivate stark magneto-optisch anomal sind. Die folgende Tabelle zeigt dies sowohl für ein- als auch mehrkernige Substanzen; die Anomalie gilt für alle Kerne zusammen, da man nicht angeben kann, wieviel von ihr auf jeden einzelnen entfällt.

Violett fluoreszierende Benzolderivate		R_M	Anomalie
Chinacetophenondimethyläther	$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot COCH_3$	19,00	3,31
Dimethylgentisinsäureester	$(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO_2C_2H_5$	20,43	3,76
p-Anisidin	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$	18,31	4,83
Anthranilsäureester	$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$	22,59	7,38
Stilben	$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$	33,14	7,93
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	36,96	7,20
α-Naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$	37,48	11,38
β-Naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot NH_2$	35,70	9,60
Dimethyl-α-naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$	35,99	7,85
Dimethyl-β-naphthylamin	$C_{10}H_7 \cdot N(CH_3)_2$	47,38	19,24

Das Studium der Abhängigkeit von der chemischen Konstitution ist also berufen, nicht nur zwischen chemischen und physikalischen, sondern auch zwischen den physikalischen Eigenschaften allein Zusammenhänge aufzudecken. Zusammenhänge, auf welche die rein physikalische Beobachtung nicht aufmerksam wird, und welche dem Verständnis neue Wege öffnet.

Sachregister.

A.

H.

I.

K.

X.

Z.

Autorenregister.

Verzeichnis der in den Literaturnachweisen für die häufiger zitierten Zeitschriften benützten Abkürzungen.

A. = (Liebigs) Annalen der Chemie.
A. ch. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Am. Soc. = Journal of the American chemical Society.
B. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bl. = Bulletin de la Société chimique de France.
C. = Chemisches Zentralblatt.
C. r. = Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Chem. N. = Chemical News.
D. = (Drudes) Annalen der Physik.
G. = Gazzetta chimica Italiana.
H. = (Hoppe-Seylers) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J. pr. = Journal für praktische Chemie.
M. = Monatshefte für Chemie.
P. = (Poggendorffs) Annalen der Physik und Chemie.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
Phil. Mag. = Philosophical Magazine.
R. = Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
Sill. = The American Journal of Science.
Soc. = Journal of the chemical Society of London.
W. = (Wiedemanns) Annalen der Physik.
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.
Z. anal. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. El. Ch. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Ж. = Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft.